



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

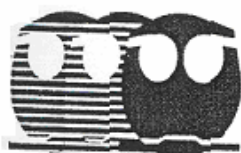
---

---

FACULTAD DE QUIMICA

Determinación del número de agregación de tensoactivos  
polietoxilados por medio de Microcalorimetría de Titulación  
Isotérmica.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**Q U Í M I C A**  
P R E S E N T A ,  
**ESTRADA VILLEGAS GETHZEMANI MAYELI**



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente      Prof. Silvia Del Socorro Pérez Casas  
Vocal            Prof. Luis Miguel Trejo Candelas  
Secretario      Prof. María Guadalupe Lemus Barajas  
1er. Suplente   Prof. Angel Piñeiro Guillén  
2º. Suplente    Prof. Yuri Hueda Tanabe

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica  
Departamento de Físicoquímica  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor:

---

Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas

Sustentante:

---

Gethzemani Mayeli Estrada Villegas

## *Dedicatorias.....*

*Al Creador y Dador de la vida, a mi Señor, por que sin Él simplemente no sería.*

*A la mujer que es la fuente de mi inspiración; por sus sacrificios, cuidados y desvelos.*

*Mi madre: Rita Villegas*

*Al hombre que es mi torre; por su guía, perseverancia y ejemplo.*

*Mi padre: Ismael Estrada*

*A mis tres compañeros incondicionales de la vida; por su ayuda, tolerancia y comprensión y por compartir conmigo tanto alegrías como momentos difíciles.*

*Mis hermanos: Israel, Esaú y Jamin.*

*A mi familia, que conforma uno de los pilares de mi vida, especialmente a mis tíos: Olga y*

*Enrique*

*A aquél hombre que ha endulzado mi corazón; por el aliento que da a mi vida.*

*Mi mejor amigo: Gibrán.*

*A todos aquellos con quienes comparto mi fe, los verdaderos amigos en este mundo; por su ayuda en éste Camino, sus consejos y sobretodo el gran amor que muestran a Dios y a mi vida a cada instante.*

*Mis hermanos y amigos de la Iglesia de Cristo*

*A aquellos que dejaron su esencia en mi, en su paso por éste mundo, especialmente a mi abuela*

*Cristina, mi tía Alicia y mi prima Gabriela.*

*A amigas(as) que jamás olvidaré, por ser parte crucial en mi historia, especialmente a la*

*familia Jiménez Castillo.*

*Agradecimientos:*

A los formadores de mi desarrollo profesional:  
Mis profesores; especialmente a la Dra. Silvia Pérez Casas, por su apoyo incondicional, su calidez, su ejemplo y por que se ha convertido en una verdadera amiga.

Al Dr. Angel Piñeiro por sus acertados consejos y opiniones en la elaboración de éste proyecto.

A mis sinodales, la Dr. Guadalupe Lemus y el Dr. Luis Miguel Trejo, por darme la confianza y ayudarme con sus consejos a la culminación de éste trabajo.

Al Dr. Miguel Costas, por impulsarme a crecer profesionalmente.

A todos los Q's, IQ's, QFB's, QA's e IQM's con los que compartí mis años de universidad, que hicieron de la Facultad de Química un lugar agradable.

A todos los compañeros del laboratorio 102 de Termofísica por brindarme su amistad: Aideí, Aned, Ariel, Eduardo, Enrique, Francisco, Guille, Isaac, Jorge, Norma, Omar y Xelhua.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que se ha convertido en mi orgullo, por brindarme la educación que ahora tengo.

Por último a todos aquellos que de alguna manera han contribuido a que éste sueño se haya convertido en una realidad.

"El fin de todo el discurso oído es este: Teme a Dios y guarda sus mandamientos, porque esto es el todo del hombre".

Eclesiastés 12:13

Este trabajo fue realizado con el apoyo de  
CONACYT (proyectos 32253-E y 41328) y de  
La Dirección General del Personal Académico de la UNAM  
(proyecto IN113302)

# Índice

<u>Capítulo 1</u>	<u>Tensoactivos</u>
1.1 Definición	1
1.2 Tensoactivos representativos	1
1.3 Generalidades	1
1.4 Clasificación	4
1.4.1 <i>Tensoactivos aniónicos</i>	4
1.4.2 <i>Tensoactivos catiónicos</i>	4
1.4.3 <i>Tensoactivos no iónicos</i>	5
<u>Capítulo 2</u>	<u>Tensoactivos no iónicos</u>
2.1 Características de tensoactivos no iónicos	6
2.2 Síntesis de tensoactivos polietoxilados	8
2.2.1. <i>Alcoholes lineales etoxilados</i>	8
2.2.2. <i>Alquilfenoles etoxilados</i>	9
2.2.3. <i>Tioles etoxilados</i>	11
2.3 Estructura de los tensoactivos polietoxilados	11
2.4 Aplicaciones de los tensoactivos polietoxilados	13
<u>Capítulo 3</u>	<u>Número de agregación</u>
3.1 Definición	14
3.2 El efecto hidrofóbico	14
3.3 Estructura de las micelas	18

---

**Capítulo 4** **Concentración Micelar Crítica**

4.1	Definición	22
4.2	Métodos teóricos para su determinación	23
4.3	Factores que afectan el valor de la CMC para los tensoactivos no iónicos	24
4.3.1	<i>Temperatura</i>	24
4.3.2	<i>Geometría del tensoactivo</i>	26
4.3.2-I	El grupo hidrofóbico	27
4.3.2-II	El grupo hidrofílico	27
4.3.3	<i>Presencia de electrolitos en solución</i>	27
4.3.4	<i>Presencia de compuestos orgánicos en solución</i>	28

---

**Capítulo 5** **Método experimental**

5.1	Material utilizado	30
5.2	Reactivos	30
5.3	Equipo y descripción	31
5.4	Microcalorimetría de Titulación Isotérmica	35
5.5	Metodología	36

---

**Capítulo 6** **Modelo**

6.1	Hipótesis	38
6.2	Determinación de N	38
6.3	Regiones de un potenciograma	40
6.4	La constante de equilibrio y el ajuste	42



**Capítulo 7** **Resultados y Discusión**

---

7.1 Resultados a 298.15 K	43
7.1.1 Potenciogramas de CnEm a 298.15 K	45
7.1.2 Entalpogramas de CnEm a 298.15 K	49
7.1.3 Determinación de los parámetros termodinámicos de desmicelización	56
7.2 Determinación del número de agregación	60
7.3 Influencia de la temperatura sobre el C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	64
7.3.1 Potenciogramas a diferentes temperaturas del C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	64
7.3.2 Entalpogramas a diferentes temperaturas del C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	66
7.3.3 Influencia de la temperatura sobre el número de agregación del C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	72

**Capítulo 8** **Conclusiones generales**

---

8.1 Conclusiones sobre las hipótesis	74
8.2 Medición a una temperatura constante de 298.15 K	74
8.3 Influencia de la temperatura sobre C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	75
<b>Bibliografía</b>	76
<b>Anexo 1</b>	80

## *Introducción*

El conocer las propiedades fisicoquímicas de los sistemas ayuda a los químicos y especialmente a los fisicoquímicos a conocer el comportamiento de las reacciones y poder predecir el de otras. El proceso que estudiaremos en este trabajo es la formación de agregados por parte de los tensoactivos, llamados micelas.

Se conocen ciertos métodos para evaluar el proceso de micelización ya que una característica es que a cierta concentración de tensoactivo cambios importantes en ciertas propiedades tales como la tensión superficial, detergencia, conductividad, entre otras. La concentración la cual las soluciones de tensoactivo muestran un cambio abrupto en las propiedades fisicoquímicas por la formación de micelas se llama concentración micelar crítica (CMC). También se define como la concentración que corresponde al cambio máximo de la pendiente de la propiedad estudiada de la solución en función de la concentración.

Los métodos que más se han empleado para conocer la CMC de los tensoactivos han sido entre otros; tensiometría, conductividad, turbidimetría y calorimetría, siendo este último, el método que se utilizó en el presente trabajo.

Se utilizaron tensoactivos no iónicos, para omitir las interacciones electrostáticas. Los tensoactivos que estudiaremos serán cadenas de polietilenglicoles (en su parte hidrofílica) y alcanos lineales (en su parte hidrofóbica) denotados con las siglas CnEm donde n es el número de carbonos de la parte hidrofóbica y m el número de etilenglicol repetido.

La técnica de Calorimetría de Titulación Isotérmica (ITC) es fácilmente llevada a la práctica utilizando un Monitor de Actividad Térmica (TAM), éste es un aparato que mide de manera directa el calor desprendido en una reacción con una resolución de  $10^{-6}$  grados. Desplegando mediante un software, después de

varias adiciones, una función que corresponde a una curva de titulación donde el punto de equivalencia representa la CMC. Es posible evaluarlo de esta manera ya que en el punto de inflexión hay un equilibrio micela- tensoactivo libre y utilizando un balance de materia se puede establecer una constante de equilibrio ( $K$ ) y a partir de ella el número de agregación ( $N$ ).

Otra manera de determinar la CMC es aplicando los criterios de primera y segunda derivada.

Recientemente se encontró que el valor del número de agregación,  $N$ , de los tensoactivos aquí estudiados va de 20-50 moléculas, pero esto depende entre otros factores del número de  $\text{CH}_2$  en la parte hidrofóbica, el método con el cual se evalúa, la temperatura y la concentración del tensoactivo.

La determinación del valor de la entalpía de desmicelización ( $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ ) es directa a partir de la curva de titulación. La energía libre de Gibbs y la entropía de micelización ( $\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$  y  $\Delta S^{\circ}_{\text{desmice}}$  respectivamente) se obtienen a partir de la CMC y  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ .

Para determinar  $N$  en este estudio se toma un modelo en el que una micela es completamente esférica, de radio igual a la parte de la cadena hidrofóbica estirada.

## **Objetivo general**

Utilizando la técnica de titulación microcalorimétrica, determinar parámetros fisicoquímicos y número de agregación de tensoactivos no iónicos, usando un monitor de actividad térmica

## **Objetivos particulares**

Determinación de la CMC de tensoactivos no iónicos de polietilenglicol a una temperatura fija de 298.15 K

Calculo de parámetros tales como  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ ,  $T\Delta S^{\circ}_{\text{desmice}}$  y  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$  a partir de la respuesta calorimétrica, así como el número de agregación cerca de la CMC de tensoactivos polietoxilados a 298.15 K.

Observar la influencia de la temperatura en los parámetros fisicoquímicos y número de agregación del  $C_8E_4$

## **Hipótesis**

Si los tensoactivos forman agregados, entonces, será posible determinar algunas propiedades fisicoquímicas en la concentración micelar crítica de los mismos.

## **Justificación**

En la vida cotidiana los fenómenos de tensión superficial se presentan comúnmente, tal es el caso de la formación de agregados llamados micelas, estas las encontramos, desde en los detergentes con los que lavamos nuestra ropa, hasta en el interior de los nuestro pulmones, por ello es importante estudiarlas a través de modelos sencillos, para llevarlos a sistemas mas complejos, por ejemplo la membrana celular, mismos sistemas pueden ayudar a predecir comportamientos físicos y químicos y una vez estudiados, poder manipularlos.

*"Los conceptos y principios fundamentales de la ciencia son invenciones libres del espíritu humano."  
Albert Einstein*

# **Capítulo 1**

## ***Tipos de Tensoactivos***

### **1.1 Definición**

Los tensoactivos son moléculas anfifílicas que contienen un segmento no polar comúnmente llamado cola y un segmento polar llamado cabeza, esta característica conduce a la molécula anfifílica a un estado de agregación. (Epaminondas 2001)

### **1.2 Generalidades**

Tensoactivo, debe su nombre al interesante comportamiento entre las interfases y las fases. Muchos tipos de sustancias actúan como tensoactivos, pues tienen la propiedad de ser anfipáticos: la molécula está compuesta por una parte no polar hidrofóbica y una parte polar que es hidrofílica. A menudo la parte hidrofílica de la molécula es llamada cabeza y la hidrofóbica cola. La presencia del grupo hidrofílico hace que el tensoactivo sea ligeramente soluble en agua, y es central en las características fisicoquímicas de las soluciones acuosas del mismo.

### **1.3 Tensoactivos representativos**

La producción de los tensoactivos se ha incrementado enormemente alrededor del mundo debido a sus aplicaciones. Sin embargo una considerable parte de los tensoactivos producidos son usados para procesos convencionales (limpieza).

La variedad de aplicaciones puede ser sobreestimada. Una de las aplicaciones es la estabilización de emulsiones, espumas, películas líquidas y suspensiones.

Tensoactivos como los llamados alquil sulfato, alquil sulfonato y aductos como el óxido de etileno, se producen en gran cantidad. El número de estructuras de los tensoactivos ha ido creciendo continuamente en complejidad y asimismo su estabilidad, dependiendo del efecto particular del que se hable, por ejemplo, de algunos emulsificantes, agentes de espuma o agentes de flotación

La estructura química de los tensoactivos representativos se muestra a continuación.

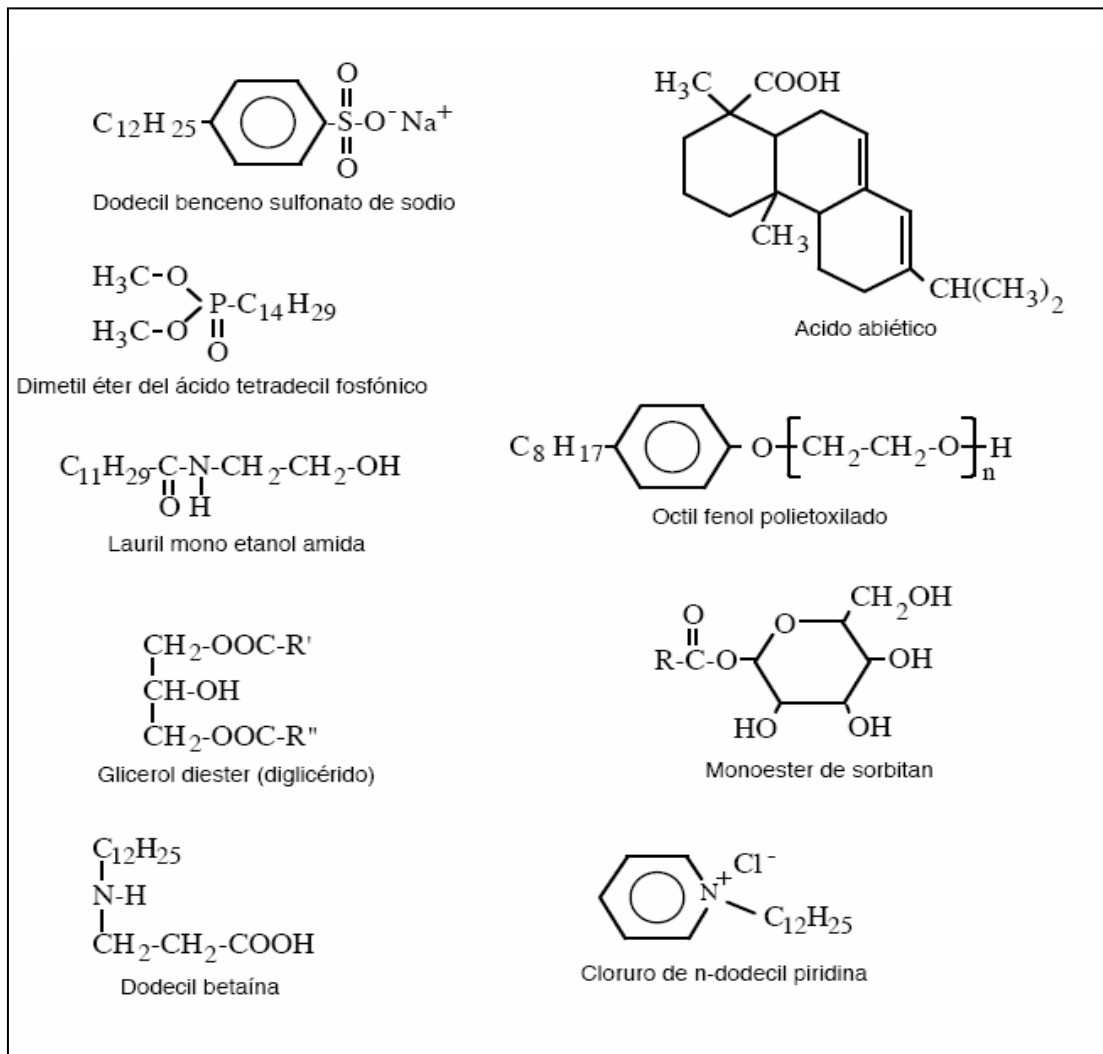


Figura 1.1 Estructuras de tensoactivos comunes.

La actividad superficial de una sustancia química está basada en su carácter anfifílico, la parte polar puede ser carboxilo, sulfato, sulfonato, sulfato amino o grupo polioxietileno. La parte no polar por lo general determina la actividad del tensoactivo caracterizado por una conexión funcional entre el número adsorbido de moléculas de la interfase y un volumen relevante de concentración de tensoactivo, el grupo polar es responsable de la solubilidad de tensoactivo en agua; si se incrementa el número de átomos de carbono en la parte no polar de la molécula incrementa la adsorción a la interfase. (Salager 2002)

Recientemente se han obtenido remarcables descubrimientos en nuevas clases de tensoactivos como los que contienen silicón (figura 1.2)

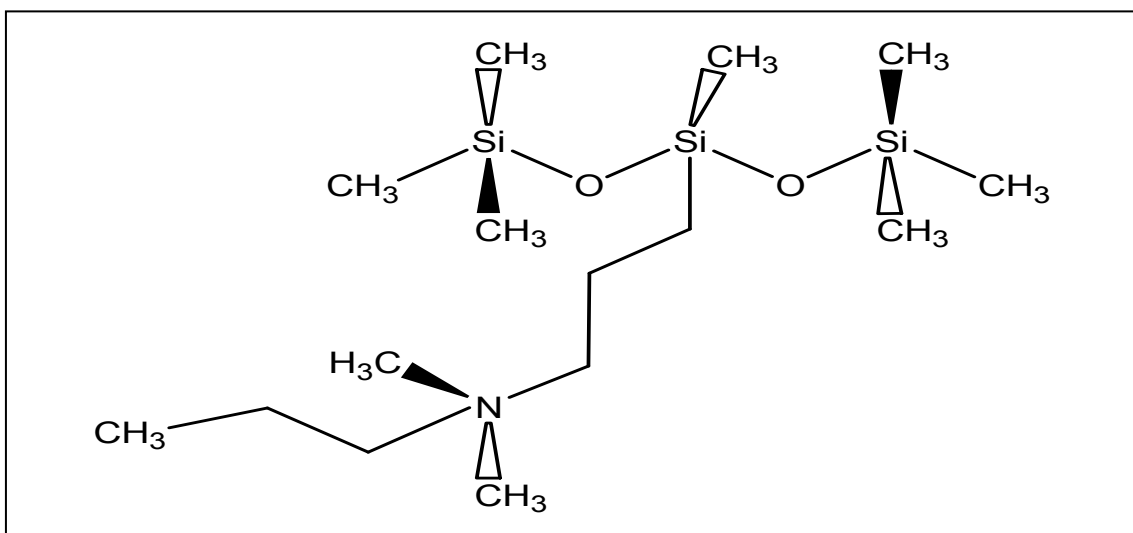


Figura 1.2 Novedades en tensoactivos

Así pues una gran variedad de estructuras se irán conformando de acuerdo a la tecnología en síntesis y las necesidades humanas vayan creciendo haciendo de los tensoactivos un mercado con un gran potencial de crecimiento. (Dukhin 1995).

## **1.4 Clasificación**

Los tensoactivos se encuentran clasificados en base a su carga, contenida en la cabeza polar como aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfotéricos.

### *1.3.1 Tensoactivos aniónicos*

Se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario.

A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. La producción de los tensoactivos aniónicos representa alrededor del 55% de los tensoactivos producidos anualmente en el mundo.

### *1.3.2 Tensoactivos catiónicos*

Se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos tensoactivos son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario.

La fabricación de estos tensoactivos es mucho más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utilizan salvo en caso de aplicación particular, como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión, y puedan ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico.



### *1.3.3 Tensoactivos no iónicos*

Están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% del total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilicos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos tensoactivos pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad.

## *Capítulo 2*

### *Tensoactivos no iónicos*

#### **2.1 Características de tensoactivos no iónicos.**

Durante los últimos 30 años, los tensoactivos no iónicos han alcanzado cada día mayor importancia, hasta representar hoy más del 25% de la producción total de tensoactivos.

Estos tensoactivos no iónicos no producen iones en solución acuosa y por este hecho son compatibles con cualquier otro tipo; es por esto que son excelentes candidatos para formulaciones complejas que se consiguen a menudo en aplicaciones prácticas.

Por otra parte estos tensoactivos son menos sensibles que los iónicos a los electrolitos, especialmente a los cationes divalentes y pueden por lo tanto ser utilizados en presencia de una salinidad alta.

Los sistemas que contienen tensoactivos no iónicos son usados para elucidar la organización de los monómeros en el proceso de micelización, puesto que tienen la ventaja de que el tratamiento de los datos es mucho más simple que los sistemas iónicos, porque no es necesario tomar en cuenta los efectos electrostáticos.

Los tensoactivos no iónicos son buenos detergentes, humectantes y emulsionantes. Algunos poseen excelentes propiedades espumantes. Algunos

presentan un muy bajo nivel de toxicidad y se utilizan en la fabricación de fármacos, cosméticos y alimentos.

Los tensoactivos no iónicos tienen propiedades únicas superiores a los tensoactivos iónicos tales como una concentración micelar crítica alta, una alta eficiencia para reducir la tensión superficial, son muy solubles por ello tienen un gran potencial para ser usados en una gran variedad de aplicaciones industriales .

Hoy se consiguen tensoactivos no iónicos en una gran cantidad de productos de uso doméstico e industrial, condicionados bajo forma de polvo ó líquidos. Existen numerosos tipos, sin embargo el mercado lo dominan los productos etoxilados, aquéllos donde el grupo hidrofílico es una cadena polióxido de etileno fijada por la función hidroxilo o amina. La tabla 2.1 muestra el porcentaje de producción de los más sobresalientes.

Tipo de Surfactante	% Total
Alcoholes Lineales Etoxilados	40
Alquil Fenol Etoxilados	20
Esteres de Acidos Grasos	20
Derivados de Aminas y de Amidas	10
Copolímeros óxido de etileno-óxido de propileno	5
Polialcoholes y Polialcoholes etoxilados	5

Tabla 2.1 Principales tensoactivos no iónicos polietoxilados

El largo de las cadenas hidrofóbicas tiene un papel importante en el efecto de la micelización de este tipo de tensoactivos. (Yajuan 2005)

En los agentes polietoxilados, el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contienen una serie de grupos débilmente solubilizantes (hidrofílicos) tales como enlaces etéreos o grupos hidroxilos en sus moléculas. La repetición de estas unidades débiles tiene el mismo efecto que un hidrófilo fuerte, pero no hay ninguna ionización.

Los tensoactivos polietoxilados se denotan con el término Em refiriéndose al grupo oxietileno y con Cn a la cadena alquílica, de tal manera que la abreviatura final es CnEm donde “n” es el número de carbonos que pertenecen a la cadena hidrocarbonada, hidrofóbica y “m” el número de oxietilenos que conforman la cabeza hidrofílica. (Jönsson 1998)

Estos tensoactivos disminuyen tanto la tensión superficial como la interfacial. Algunos de ellos forman espumas, mientras que otros tienden a gelificar en presencia de agua. Podemos encontrar compuestos líquidos, sólidos duros y blandos.

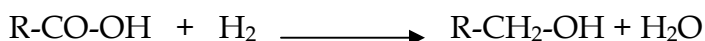
## 2.2 Síntesis de tensoactivos polietoxilados

Los primeros tensoactivos polietoxilados se obtuvieron en Alemania en 1930, por reacción de alcoholes grasos o alquilfenoles sustituidos con óxido de etileno en presencia de catalizadores básicos.

### 2.2.1. Alcoholes lineales etoxilados:

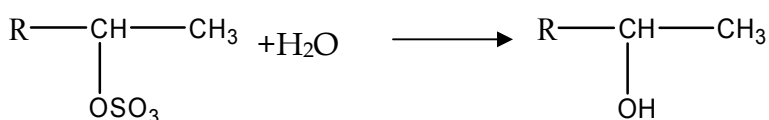
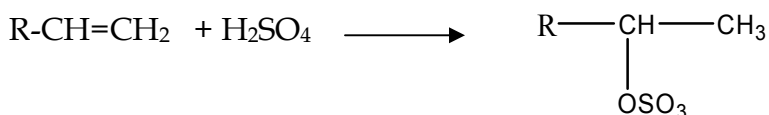
Los alcoholes provienen de diferentes fuentes, pero en todos los casos se persigue utilizar sustancias con predominancia en cadenas lineales.

Los alcoholes primarios, es decir, los que poseen el grupo hidroxilo al extremo de la cadena, se obtienen por hidrogenación moderada de los ácidos grasos, reacción que los químicos llaman hidrogenólisis catalítica (150°C, 50 atm H<sub>2</sub>, cromito de cobre):



Se pueden preparar también por vía sintética por el proceso Ziegler, la hidroformilación de olefinas (OXO) o la oxidación controlada de parafinas.

Los alcoholes secundarios, que poseen el grupo hidroxilo en el segundo carbono de la cadena, se obtienen por hidratación de olefinas en medio sulfúrico.



La reacción de policondensación de óxido de etileno sobre un alcohol anhidro se realiza en presencia de un catalizador alcalino (NaOH, KOH, sodio metálico), en ausencia de aire y con muchas precauciones. La probabilidad de condensación es la misma sobre las moléculas de alcohol que sobre aquellas que están ya etoxiladas sea cual sea el grado de etoxilación. Se obtiene así una amplia distribución de pesos moleculares.

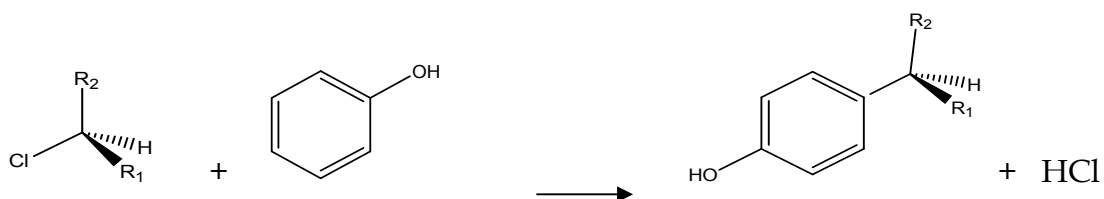
Se utilizan alcoholes en C12-C16 con un promedio de 6-10 grupos de etileno para los detergentes, más de 10 para los dispersantes de jabones de calcio, los humectantes y los emulsionantes.

En lo que concierne al poder espumante, éste pasa por un máximo con un número de óxido de etileno diferente dependiendo del alcohol, con el dodecanol EON = 10, con el octadecanol EON = 30.

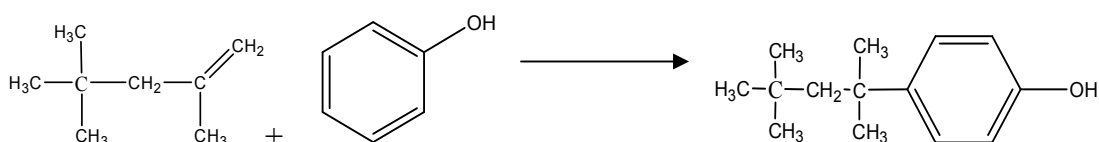
### 2.2.2. Alquilfenoles etoxilados:

El fenol o hidroxibenzeno es un subproducto de la fabricación de la acetona. Este se obtiene por la oxidación del isopropilbenzeno o cumeno, que produce la acetona y el fenol.

Los alquil fenoles etoxilados se producen por dos métodos, dependiendo de la materia prima disponible. El primer método consiste en alquilar el fenol con una cloro parafina, si es posible lineal, gracias a una reacción de Friedel-Crafts de tipo clásico.



El segundo método consiste a sustituir una olefina de tipo trímero o tetrámero de propileno o dímero del isobutileno en el núcleo aromático para producir respectivamente los nonil, dodecil y octil fenoles. Estos productos son evidentemente ramificados y por tanto poco biodegradables. Uno de los más utilizados ha sido durante largo tiempo el terocetil fenol que se obtiene por una reacción de Friedel-Crafts entre el fenol y el dímero del isobutileno.



Los productos comerciales corrientes son los octil, nonil y dodecil fenol etoxilados con 4 a 40 grupos óxido de etileno. En los detergentes, se prefieren los octil y nonil fenoles con 8-12 grupos óxido de etileno.

Si se colocan menos de 5 grupos óxidos de etileno, se obtienen agentes antiespumantes y detergentes o dispersantes liposolubles. Si se colocan entre 12 y 20 grupos óxido de etileno se obtiene agentes humectantes y emulsionantes. Por encima de 20 grupos se tienen detergentes que soportan altas temperaturas y alta salinidad.

La mayor proporción de los alquil fenoles etoxilados producidos va a los detergentes líquidos de uso doméstico e industrial. Ellos son particularmente apreciados en las formulaciones con ambiente fuertemente electrolítico, ácidos para limpieza de metales, detergentes para la industria láctea, emulsiones agrícolas, polimerización de estireno, etc.

Como se sabe, los grupos alquilo no lineales no son biodegradables, la tendencia actual es sustituir estos productos por alcoholes etoxilados. La sustitución deberá por lo tanto hacerse no solamente por razones económicas sino también por razones ecológicas.

### 2.2.3. Tioles etoxilados

Se puede etoxilar un tiol de la misma forma que se etoxila un alcohol o un fenol. Se obtienen excelentes detergentes y agentes humectantes, que no se utilizan sin embargo en uso doméstico a causa de eventuales olores a mercaptanos que podrían subsistir o producirse. (Salager 2002)

## 2.3 Estructura de los tensoactivos poiletoxilados

Para compuestos con  $n < 4$  la conformación es básicamente helicoidal como se observa en la figura 2.1 a) o b) donde la cadena de polioxietileno se encuentra predominantemente en la estructura helicoidal. Para  $n > 5$  la conformación molecular depende generalmente del largo de la cadena de oxietileno conforme  $m$  incrementa, los cambios de la conformación son altamente extendidos como se puede ver en la fig 2.1 c) o d) esto ocurre en la transición de  $m = 3-4$ .

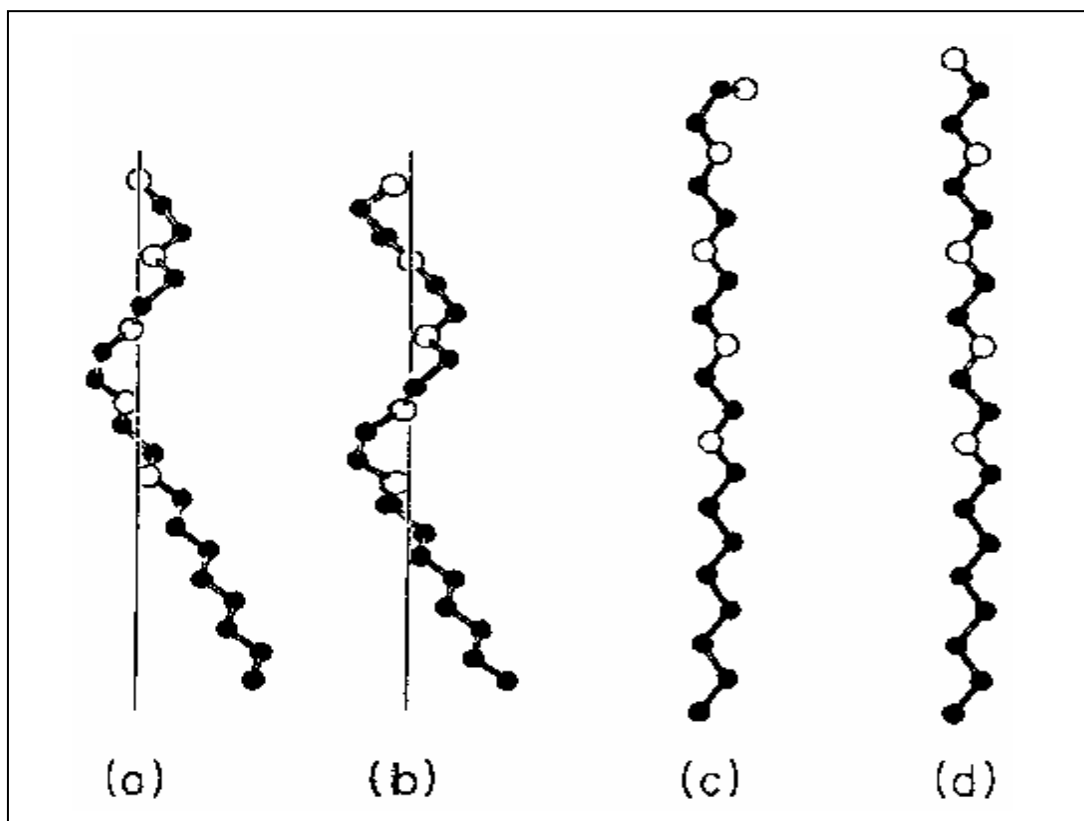


Figura 2.1 Estructura de los tensoactivos polietoxilados a) y b) forma helical, c) y d) forma extendida.

Este tipo de comportamiento puede ser explicado por el efecto dieléctrico en el medio; desde la conformación tipo gauche se obtiene un largo momento dipolo hasta la conformación trans, la forma está más estabilizada que la anterior en el medio acuoso, el cual tiene una constante dieléctrica mayor que la cadena de polioxietileno.

El efecto del enlace de hidrógeno entre los oxígenos etéreos es importante para la conformación de la cadena de polietilenglicol, porque esta distancia entre átomos de oxígeno con las moléculas de agua ( $2.85\text{\AA}$ ) es cercanamente igual a los oxígenos de éter adyacentes del segmento de gauche  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ .

Algunas mediciones de  $^{13}\text{C}$  para  $\text{C}_{12}\text{E}_5$  la conformación trans alrededor de los enlaces C-C es la más estable cuando la temperatura incrementa de  $6\text{-}7^\circ\text{C}$  o el medio es menos polar. (Tadashi 1997).



## 2.4 Aplicaciones de los tensoactivos polietoxilados

Se utilizan muy ampliamente, debido a su total compatibilidad con todo tipo de tensoactivos. Son adecuados en productos para la piel. Son poderosos humectantes y dispersantes. También se usan como emulsificantes y solubilizantes.

Los tensoactivos polietoxilados tienen la ventaja de que son estables con la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en aguas blandas y duras. Su naturaleza química los hace compatibles con otros tensoactivos aniónicos, catiónicos y coloides cargados positiva y negativamente. Estas características, los hacen valiosos como materia prima para la formulación de diversos productos industriales como:

Agricultura: concentrados emulsionables y polvos mojables.

Látex: emulsionantes primarios y coemulsionantes.

Curtido: desengrase, teñido, engrasado.

Textiles: mercerizado, blanqueado, teñido, descruce.

Procesos de metales: limpiadores alcalinos.

Pinturas en emulsión: humectación y dispersión de pigmentos.

Petróleo: tratamiento de pozos de gas, aditivos para lodos de perforación.

Pulpa y papel: lavado de pulpa, desentintado de papel, humectante y suavizante.

Química: intermediarios de síntesis de otros tensoactivos aniónicos y catiónicos.

Limpiadores en general: limpiadores de pisos, detergentes de lavandería combinados en pequeña proporción con los tensoactivos aniónicos.

*“Nada puedes enseñar a un hombre; sólo ayudarle a encontrarlo por sí mismo.”*

*Galileo Galilei*

## **Capítulo 3**

### **Número de Agregación**

#### **3.1 Definición**

El número de agregación es el número de moléculas de tensoactivo que participa en la formación de una micela

Cuando el tensoactivo es disuelto a bajas concentraciones, las moléculas existen como entes individuales llamados monómeros. Sin embargo cuando la concentración del tensoactivo incrementa, las moléculas se asocian en forma de agregados. El número de agregación indica cuántas moléculas individuales hay presentes en el agregado, teniendo una gama de tamaños.

Una vez que se han formado las micelas, el aumento posterior de la concentración total del tensoactivo no cambia la concentración del monómero libre. En otras palabras, la concentración de las moléculas del monómero es constante después de que las micelas se han formado. (*Epaminondas 2001*)

#### **3.2 El efecto hidrofóbico**

El agua apenas disuelve a las sustancias apolares. Las moléculas de este tipo, sumergidas en agua, se asocian espontáneamente, lo que se conoce como efecto hidrofóbico. El efecto hidrofóbico se explica habitualmente de la siguiente manera. En una primera etapa las moléculas apolares perturban la estructura del agua en su proximidad disminuyendo el número de enlaces de hidrógeno. Posteriormente, las moléculas de agua se reordenan hasta adoptar una

estructura parecida a la del hielo, aumentando así el número de puentes de hidrógeno.

Esto sucede porque, cuando el tensoactivo es disuelto en agua, los grupos hidrofóbicos ocupan las cavidades que se encuentran en los puentes de hidrógeno cercanos de las moléculas de agua, distorsionando la estructura entre las moléculas de la misma, esta distorsión incrementa la energía libre y decrece la entropía del sistema. Para evitar el contacto con el agua, los monómeros de tensoactivo se organizan en una variedad de estructuras en el seno de la solución, de manera espontánea conocidas como micelas. (Nazrul 2003)

Lo anterior se puede ejemplificar con el siguiente esquema:

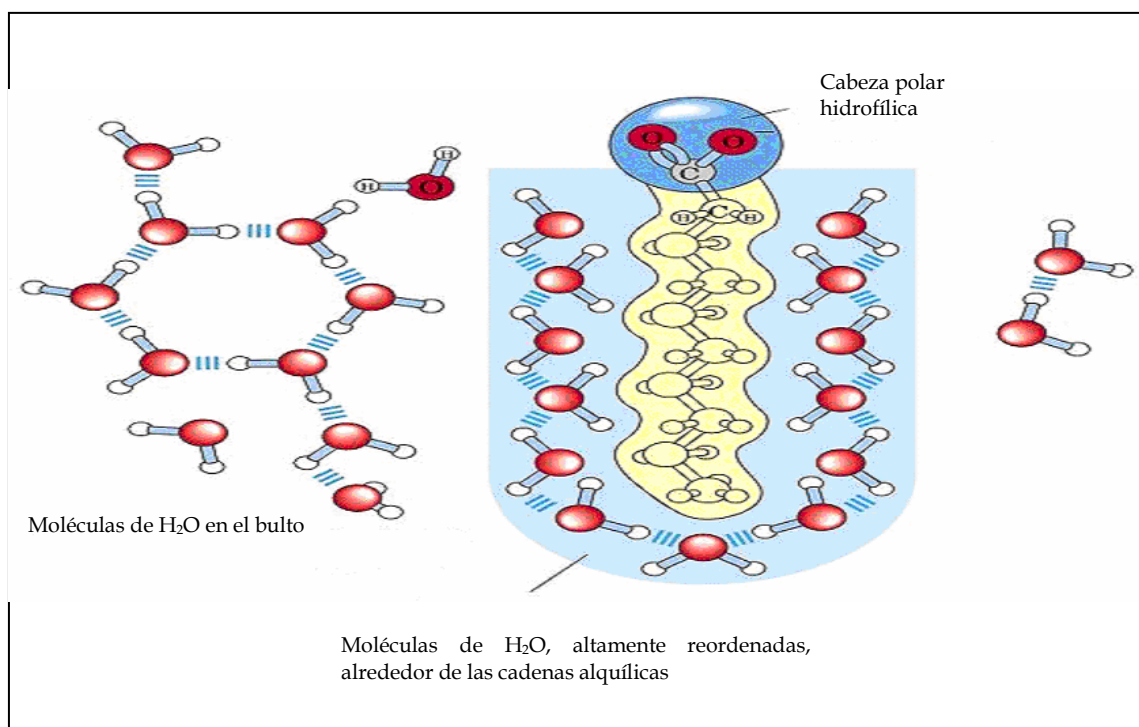
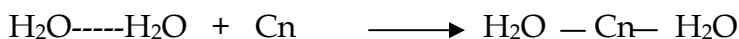


Figura 3.1 Esquemización del proceso de transferencia de una molécula de anfipática CnEm desde un medio no acuoso, hasta un medio acuoso

Analizaremos primero la solubilidad de la parte hidrofóbica en agua. Esto se puede ejemplificar con el estudio de la solubilidad de hidrocarburos (Cn), determinada por la siguiente ecuación química.



Las líneas que unen a las moléculas de agua, representan el hecho de que estas moléculas están unidas a través de puentes de hidrógeno. Por otra parte las no punteadas, sólo indican el hecho de que existe una interacción Cn/H<sub>2</sub>O en la disolución. Los detalles de la geometría de la malla que forman las moléculas de agua en su estado puro son todavía objeto de controversia en la literatura, pero es importante considerar que el agua es un líquido altamente organizado a través de los puentes de hidrógeno que forman sus moléculas. El estudio termodinámico del proceso de mezclado señalado en la ecuación anterior se realiza utilizando las funciones termodinámicas de transferencia que lo cuantifican (entropía  $\Delta S^0_t$ , entalpía  $\Delta H^0_t$ , energía libre de Gibbs  $\Delta G^0_t$  todas de transferencia). Este proceso consiste en la transferencia de una molécula de Cn desde un medio donde la molécula está rodeada de otras moléculas iguales, hasta un medio acuoso.

Dado que el tamaño molecular de Cn es mucho mayor que el tamaño de los espacios libres en el agua líquida, intuitivamente se esperaría que acomodar a Cn en la malla organizada del agua la transferencia de Cn a Cn en agua estuviera asociado con el rompimiento de algunos de los puentes de hidrógeno en el agua. Dado que romper un puente de hidrógeno es un proceso endotérmico que requiere que se proporcione energía al sistema y Cn y agua no pueden formar puentes de hidrógeno entonces  $\Delta H^0_{\text{final}} > \Delta H^0_{\text{Inicial}}$  y por tanto  $\Delta H^0_t$  debe ser una cantidad positiva. Por otra parte el rompimiento de algunos de los puentes de hidrógeno implica que la transferencia está asociada con la destrucción, a nivel local de parte de la organización de agua. Por tanto el estado final estará menos organizado que el inicial; en términos de entropía ello significa que la transferencia aumenta la entropía del sistema y por tanto  $\Delta S^0_t$  debe ser positiva. Finalmente la baja solubilidad de los hidrocarburos Cn en agua debe quedar expresada como  $\Delta G^0_t > 0$ , es decir una energía libre desfavorable al proceso de mezclado.

Sin embargo resultados experimentales muestran que la interpretación intuitiva del párrafo anterior es incorrecta puesto que  $\Delta H_t^0$  y  $\Delta S_t^0$  son negativas, esto es:

- a)  $\Delta H_t^0 < 0$ ; esto implica que la entalpía final del sistema es menor que la inicial. La transferencia de  $C_n$  en  $C_n$  al medio acuoso es por tanto un proceso exotérmico.
- b)  $\Delta S_t^0 < 0$ ; Por lo tanto la entropía final es menor que la inicial, entonces la transferencia está asociada a un proceso de ordenamiento u organización en la disolución.
- c)  $\Delta G_t^0 > 0$  es el resultado de que  $\Delta S_t^0$  es grande en valor y negativa, la transferencia está controlada entrópicamente

Algunas respuestas a estos resultados las mencionaron Frank y Evans en 1945 quienes propusieron que la transferencia del grupo  $C_n$  al medio acuoso puede relacionarse suponiendo que el proceso se lleva a cabo en dos etapas:

En la primera de ellas, la transferencia de  $C_n$  al medio acuoso efectivamente produce una destrucción local de la organización de la malla del agua que se traduce en  $\Delta H_t^0 > 0$  y  $\Delta S_t^0 > 0$ , sin embargo en una segunda etapa las moléculas de agua se rearreglan o reacomodan alrededor de  $C_n$  formando más puentes de hidrógeno de los que fueron destruidos en la primera etapa. El resultado neto de estas dos etapas es que la transferencia conduce a que aparezcan más puentes de hidrógeno en la disolución de los que había originalmente en el agua y que, por tanto, la organización aumente. Los valores negativos de  $\Delta H_t^0$  y  $\Delta S_t^0$  encontrados experimentalmente están asociados, entonces, con los aumentos en el número de los puentes de hidrógeno y de estructura respectivamente. A la organización local resultante del reacomodo o reorganización del agua alrededor de  $C_n$ , Frank y Evans la bautizaron con el nombre de "icebergs" (figura 3.2). En la literatura fisicoquímica, esta interpretación ha sido ampliamente discutida y cuestionada sin que, exista un consenso global hacia su validez. (Costas 1987)

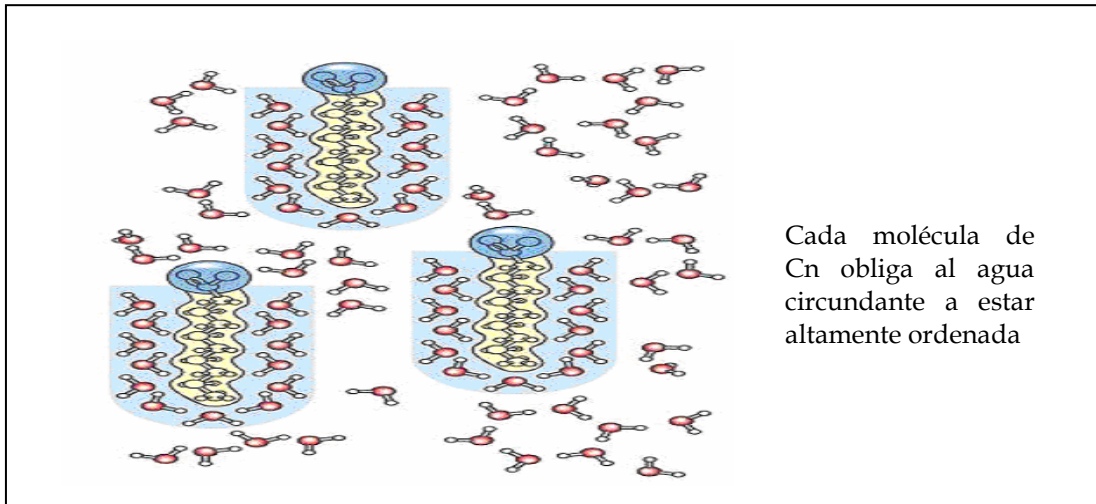


Figura. 3.2 Estructura de icebergs, cuando las moléculas de agua solvatan a Cn

### 3.3 Estructura de las micelas

Cuando las moléculas apolares se aproximan entre sí y entran en contacto, la superficie total que exponen al agua disminuye y así lo hace el número de moléculas de agua hiperordenadas. Los tensoactivos que contienen grupos polares y apolares, cuando se disuelven en agua, se asocian formando micelas o membranas en las que sus grupos apolares se asocian 'escondiéndose' del agua

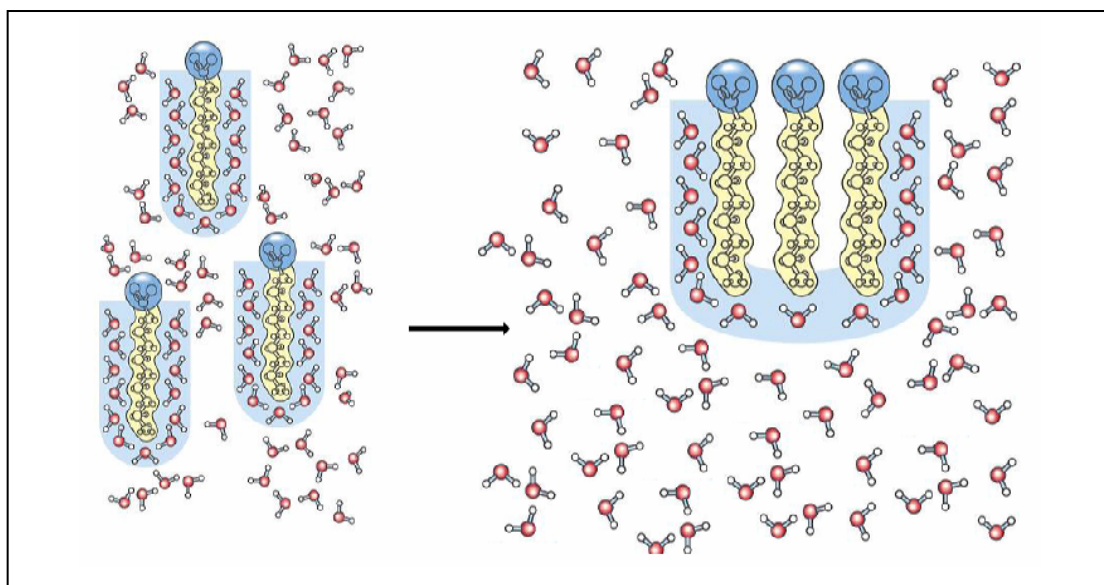


Figura 3.3 Las moléculas apolares se aproximan entre sí y entran en contacto, la superficie total que exponen al agua disminuye y así lo hace el número de moléculas de agua hiperordenadas

Hasta que finalmente se obtiene una micela:

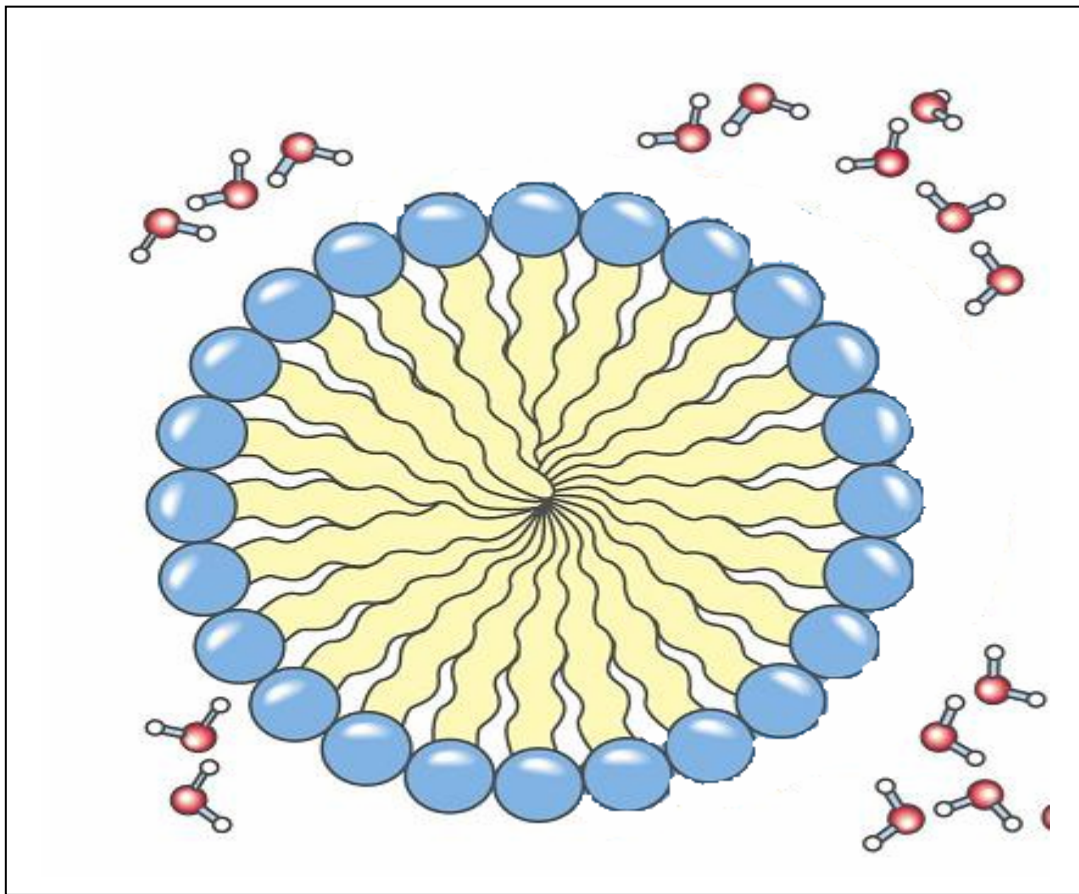


Figura. 3.4 Formación completa de una micela

Desde que McBain propuso la presencia de agregados moleculares en soluciones de jabón basado en la observación de cambios inusuales en la conductividad eléctrica, la estructura de los agregados moleculares ha sido tema de discusión. Hartley propuso que las micelas eran esféricas con los grupos cargados situados en la superficie de la micela, mientras que Mc Bain sugiere que las formas esféricas y laminares coexisten. Estudios de rayos X hechos por Harkins, sugieren un modelo de láminas en forma de sándwich.

Después Debye y Anacker propusieron que también podían formar estructuras de barra, la sección transversal de la barra debería ser circular, con las cabezas polares del detergente mirando hacia la periferia y la parte hidrofóbica hacia el interior y los extremos de la barra tendrían que ser casi redondos y polares.

En 1956 el modelo de Hartley fue establecido por Reich desde el punto de vista entrópico y la forma esférica a bajas concentraciones generalmente aceptada ahora como la mejor aproximación de la estructura real (figura 3.5).

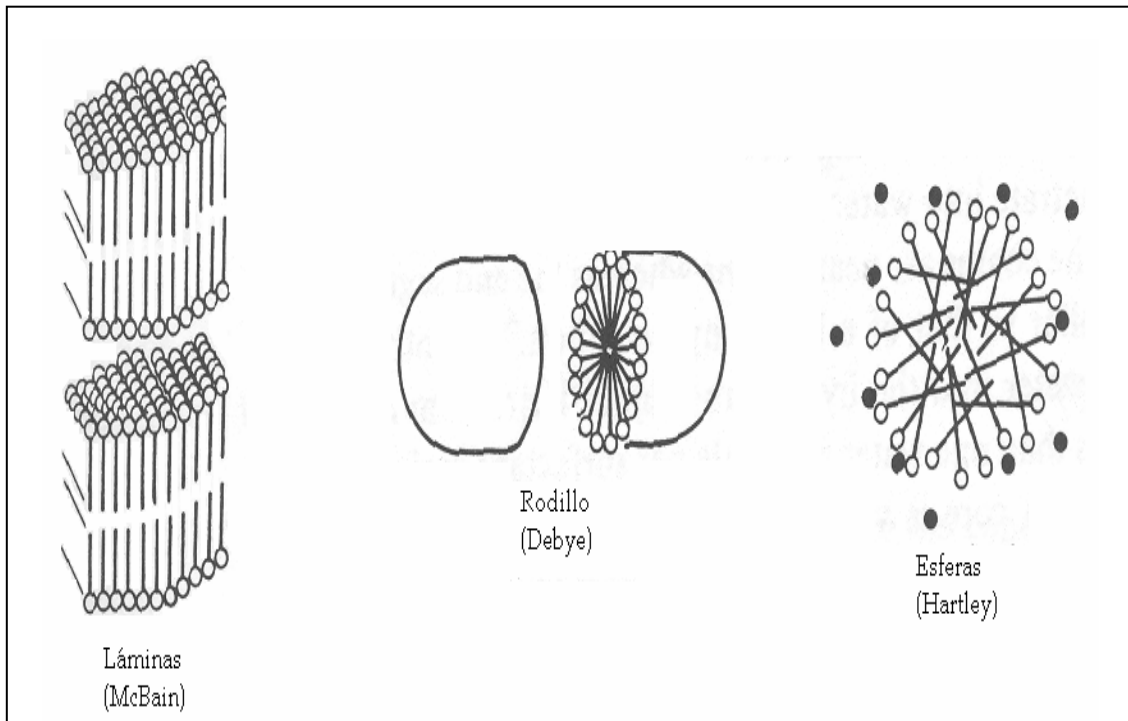


Figura 3.5 Diferentes formas de micelas

La formación de las micelas por los tensoactivos iónicos, están regidas por el balance entre las atracciones de cadenas hidrocarbonadas y las repulsiones iónicas. Para los tensoactivos no iónicos sin embargo, la atracción de la cadena del hidrocarburo es opuesta a los requerimientos de los grupos hidrofílicos para la hidratación y el espacio, por lo tanto la estructura micelar está determinada por un equilibrio entre las fuerzas repulsivas entre los grupos hidrofílicos, y las fuerzas de atracción entre los grupos hidrofóbicos. La estructura química de los tensoactivos determina el tamaño y la forma de la micela. (Moroi 1992)



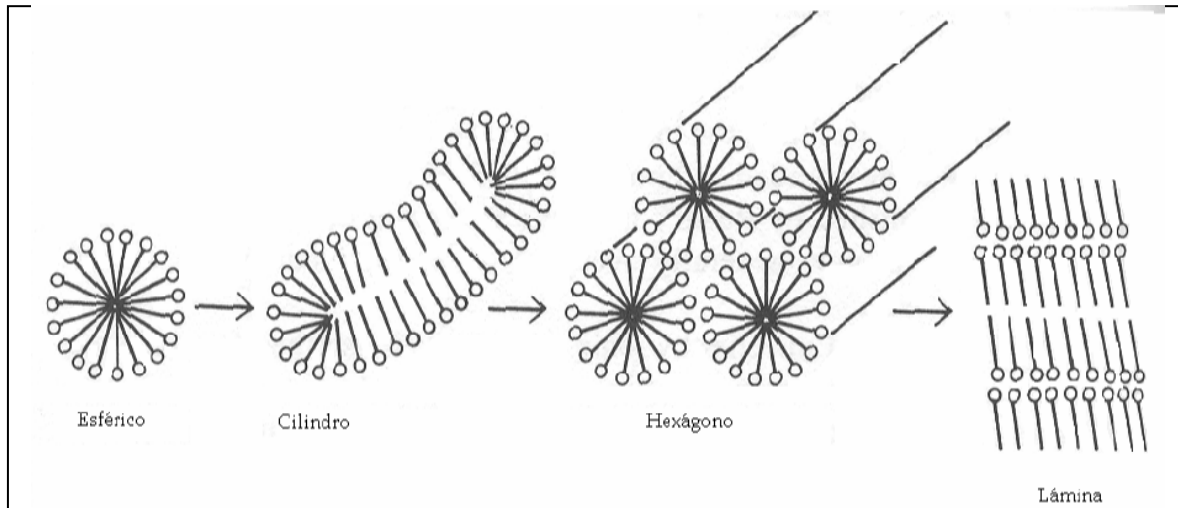


Figura 3.6 Transformacion de la forma de la micela respecto a la concentración

La estructura de las micelas ha sido clarificada por medio de diversas técnicas como la resonancia magnética nuclear (NMR). Se observó que cuando incrementa la concentración de los tensoactivos iónicos la secuencia en los cambios de la forma de la micela es esfera- cilindro- hexagonal - lámina (figura 3.6). (Moroi 1992). Para las micelas de los tensoactivos no iónicos la forma parece cambiar de la esfera directamente a hexagonal y después a laminar conforme aumenta la concentración como se observa en el diagrama de fases (Lang 1980).

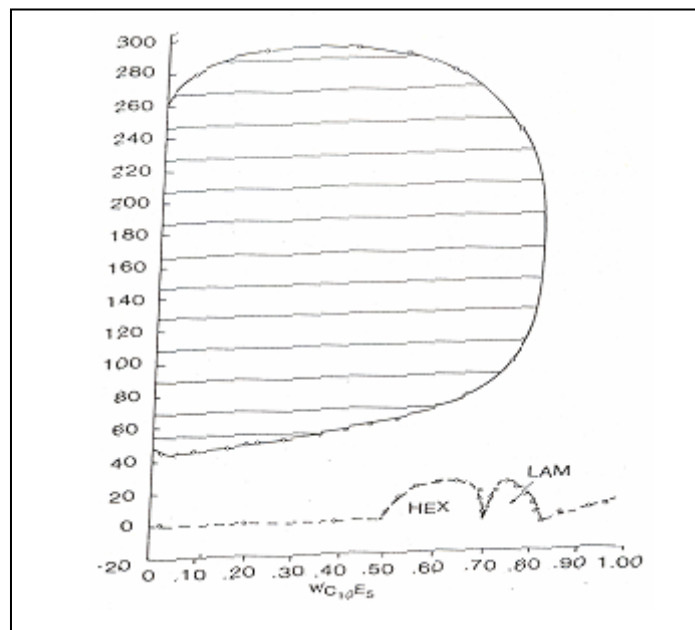


Figura 3.7 Diagrama de fases para el  $C_{10}E_5$ .

## Capítulo 4

### Concentración Micelar Crítica

#### 4.1 Definición

La concentración micelar crítica (CMC) es el intervalo de concentración en el cual los tensoactivos en solución muestran un cambio abrupto en las propiedades físicas como la conductividad eléctrica, la tensión superficial, presión osmótica, densidad e índice de refracción. La CMC representa una cantidad fundamental para el estudio de los agregados de las moléculas anfifílicas en solución. (Pérez 1998)

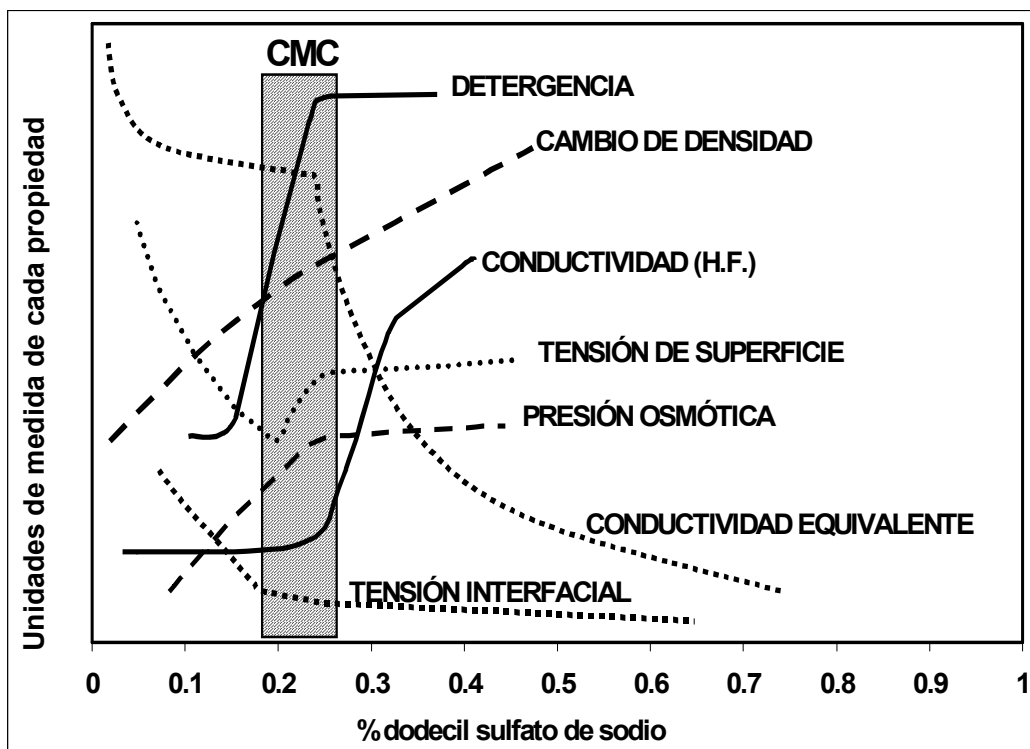


Figura 4.1 Variación de algunas propiedades físicas en medio acuoso de dodecil sulfato de sodio cerca de la CMC

La CMC se extiende a lo largo de un intervalo de concentraciones y el valor representativo depende del método particular usado específicamente en ese intervalo.

#### 4.2 Métodos teóricos para su determinación

Para determinar la CMC muchas definiciones han sido propuestas tales como, la concentración total de un tensoactivo en la cual un número pequeño y constante de moléculas, se encuentra en forma de agregados (*Corrin 1948*).

Israelachvili define la CMC como la concentración a la cual la concentración analítica de tensoactivo en micelas es igual a la concentración de monómeros en el bulto (*Israelachvili 1995*).

Phillips define la CMC como la concentración a la cual corresponde el máximo cambio en el gradiente en solución versus concentración en una curva (*Phillips 1955*).

Aplicando el concepto de Phillips un método para determinar la CMC es usando una aproximación para una gaussiana con una segunda derivada a los resultados de una gráfica de conductividad en función de la concentración seguido de dos integraciones numéricas consecutivas. Este es el método de García Mateos (*García 1990*).

Otro método para la determinación es el propuesto por Merina, donde se determina la CMC a partir de las entalpías acumulativas de dilución en una gráfica de entalpía de dilución en función de la concentración del tensoactivo (*Zoltán 2001*).

La CMC también puede ser determinada por la intersección de dos ligeras líneas de las propiedades en la solución por debajo de la CMC, pero la

precisión de la medida depende del intervalo de concentración que muestra el cambio en la propiedad física.

### 4.3 Factores que afectan el valor de la CMC para los tensoactivos no iónicos

#### 4.3.1 Temperatura

La figura 4.2 muestra la variación de los valores de CMC de los tensoactivos con la temperatura. Aunque todos los tensoactivos llevan la misma cadena alquílica hidrofóbica, sus valores de CMC responden de diferente manera con la temperatura, esto es un indicativo de los diversos modos de las interacciones de las cabezas polares con el agua. Hay dos efectos controlados que se oponen térmicamente y que se deben considerar simultáneamente para explicar la dependencia de la temperatura con la CMC. Éstos son (1) un aumento en la deshidratación de la cabeza que da lugar a un aumento en el carácter hidrofóbico de las moléculas y (2) la solubilidad térmica de las moléculas, que tiende a romper las micelas. Estos dos factores se oponen y la magnitud relativa de los dos efectos determina si la CMC aumenta o disminuye en el curso del cambio de temperatura. Los valores de CMC de  $C_{14}E_1$ , por ejemplo aumentan con el aumento de temperatura, logran el máximo a  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y después disminuyen gradualmente con aumentos posteriores en temperatura. Dado que el  $C_{14}E_1$  contiene solamente una unidad del  $E_n$ , el efecto de la deshidratación no puede ser tan pronunciado en temperaturas más bajas.

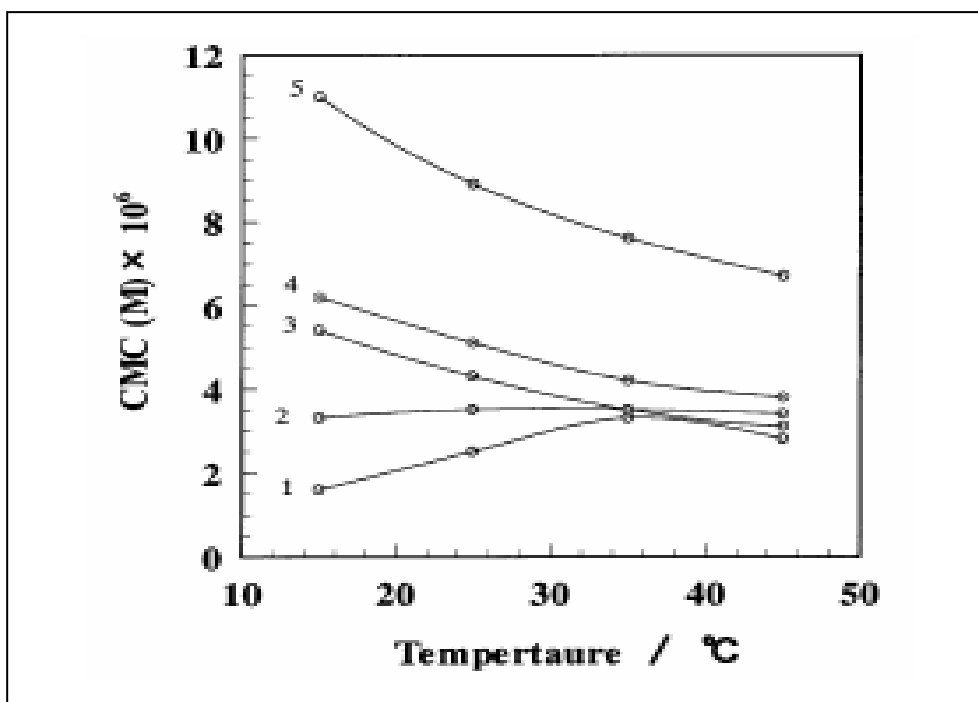


Figura. 4.2 Influencia de la temperatura a la CMC (1)C<sub>14</sub>E<sub>1</sub>, (2) C<sub>14</sub>E<sub>2</sub>, (3)C<sub>14</sub>E<sub>3</sub>, (4) C<sub>14</sub>E<sub>4</sub>, (5) C<sub>14</sub>E<sub>8</sub>

Crook reportó que el aumento en la CMC de tensoactivos no iónicos etoxilados que tienen cadenas cortas (Em) es el resultado del predominio de la solubilidad térmica sobre el efecto de la deshidratación de la cabeza polar con el aumento de temperatura.

Con aumentos posteriores en la temperatura, los valores de la CMC comienzan a disminuir. A temperaturas más altas, el efecto de la deshidratación domina sobre el efecto de la solubilidad y facilita convenientemente la formación de micelas en el bulto.

Por otra parte, los valores de CMC de C<sub>14</sub>E<sub>3</sub>, de C<sub>14</sub>E<sub>4</sub>, y de C<sub>14</sub>E<sub>8</sub> disminuyen gradualmente con el aumento de la temperatura, mostrando el comportamiento general de los tensoactivos no iónicos. Debido a que las cabezas polares de estos tensoactivos son mucho más grandes que el de C<sub>14</sub>E<sub>1</sub> y sostienen una gran cantidad de moléculas de agua, el efecto de la deshidratación debe ser un factor importante que gobierna la dependencia de la CMC con la temperatura. Mientras que la temperatura aumenta, la deshidratación alrededor de la cabeza

polar conduce a un aumento en el carácter hidrofóbico de las moléculas. Consecuentemente, las interacciones repulsivas entre las cabezas polares disminuyen y la micelización llega a ser favorable con el aumento de temperatura (Nazrul 2003).

4.3.2 Geometría del tensoactivo

La influencia de la estructura del tensoactivo en la organización de la micela y de la CMC es conocida. Los factores que controlan la forma de la micela son el área, la superficie, la longitud, el volumen y la estructura de los parámetros de la parte hidrocarbonada del tensoactivo. La variación sistemática de los tensoactivos, por ejemplo los presentados en la figura numero 4.3, resultan en cambios de la morfología de las micelas, y por tanto en la CMC que es el paso en el que se forman las primeras micelas. (Krystyna 1996)

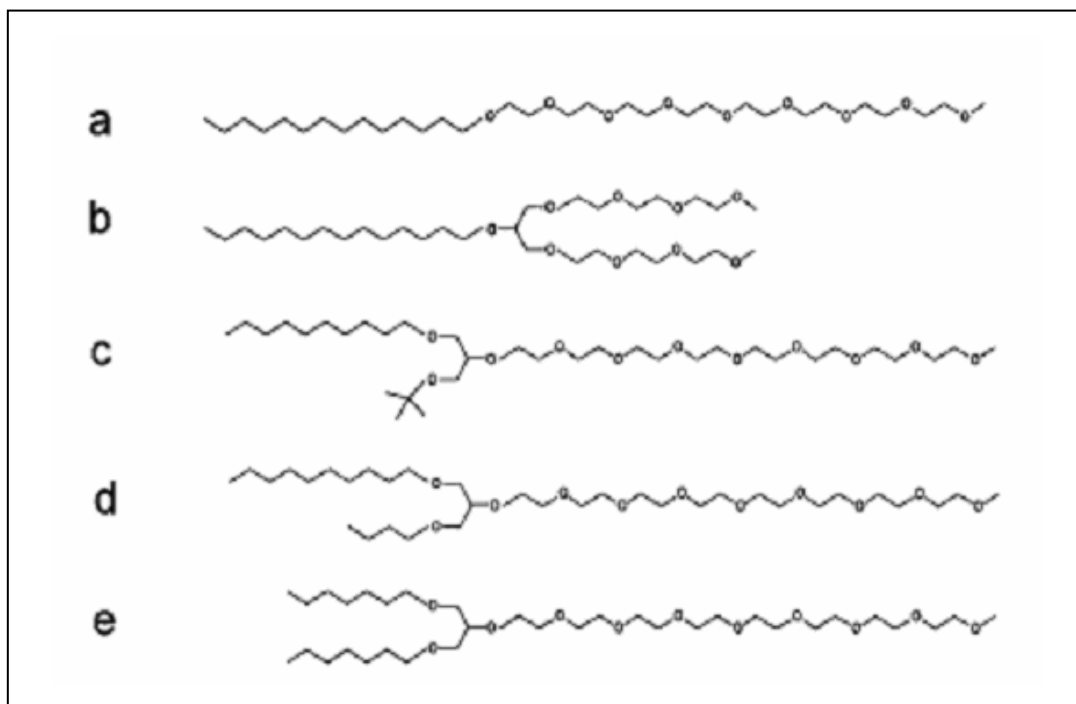


Fig 4.3 Estructuras de los tensoactivos a)  $C_{14}E_9$ , b)  $C_{14}(E_4)_2E_1$ , c)  $C_{10}E_9C_x$ , d)  $C_4C_{10}E_9E_1$ , e)  $(C_7)_2E_9E_2$ . Comparaciones geométricas

#### 4.3.2-I El grupo hidrofóbico

En el medio acuoso, la CMC decrece con el número de átomos de carbono. Para los tensoactivos no iónicos la disminución con aumento en el grupo hidrofóbico es más grande.

La introducción de un grupo polar como el -O- o bien -OH- en la cadena hidrofóbica, generalmente causa incrementos insignificantes en la CMC en el medio acuoso a temperatura ambiente, los átomos de carbono entre los grupos polares y la cabeza hidrofílica, causan un efecto en la CMC, que no se observa cuando el grupo polar esta ausente.

#### 4.3.2-II El grupo hidrofílico

Para los tensoactivos polietoxilados, la CMC en medio acuoso aumenta cuando incrementa el número de unidades de oxietileno en la cadena. Sin embargo, el cambio por unidad de oxietileno es mucho más pequeño que por unidad de metileno en la cadena hidrofóbica. El más grande incremento por unidad de oxietileno se observa cuando la cadena de oxietileno es corta y el grupo hidrofóbico es largo (*Rosen 1989*).

#### 4.3.3 Presencia de electrolitos en solución

El efecto del electrolito es más pronunciado para los tensoactivos iónicos, posteriormente para anfóteros y por último para los no iónicos. El decremento de la CMC en tensoactivos iónicos, es debido principalmente a la disminución de la densidad de la atmósfera iónica que rodea las cabezas de los grupos en presencia de la adición del electrolito, y como consecuencia decrece la repulsión eléctrica entre el electrolito y la micela.

Según Shinoda, para tensoactivos no iónicos el efecto de la presencia de electrolitos está dado por la ecuación:

$$\log CMC = -KC_s + cte. \dots\dots(4.1)$$

Donde K es una constante para un tensoactivo, electrolito y temperatura en particular y  $C_s$  es la concentración del electrolito en moles por litro; en este caso el electrolito al estar disociado puede reacomodarse entre o afuera de los grupos hidrofóbicos, entonces cuando sucede el primer caso, la CMC incrementa y en el segundo caso la micelización es favorecida y la CMC disminuye (*Shinoda 1961*).

#### 4.3.4 Presencia de compuestos orgánicos en solución

Pequeñas cantidades de materiales orgánicos, pueden producir cambios marcados en la CMC en el medio acuoso. Algunos de estos materiales, pueden estar presentes como impurezas o como productos de la manufactura de los tensoactivos.

Existen dos clases de materiales orgánicos, la primera se incorpora dentro de la micela y la segunda clase cambia la CMC modificando las interacciones micela solvente o solvente tensoactivo.

Los materiales de la primera clase son generalmente compuestos orgánicos polares tales como alcoholes y amidas y afectan la CMC a concentraciones mucho más bajas en la fase líquida que los de la segunda clase. Estas impurezas, tienen la cualidad de disminuir el valor de la CMC, ya que al absorberse entre las moléculas de tensoactivo disminuyen la energía para la micelización.

Los materiales de la segunda clase, modifican la estructura del agua, su constante dieléctrica o su parámetro de solubilidad; dentro de esta clase se



incluye la urea, formamida, N-metilacetamida, sales de guanidinio, alcoholes de cadena corta, éteres solubles en agua, dioxano, etilenglicol y otros alcoholes polihídricos como fructosa y xilosa. Estos compuestos pueden aumentar el grado de hidratación del grupo hidrofílico y esto ocasiona que se formen micelas incrementándose así la CMC. (*Rosen 1989*).

*“El hombre que ha perdido la facultad de maravillarse es como un hombre muerto.”*

*Albert Einstein*

## **Capítulo 5**

### **Técnica experimental**

#### **5.1 Material utilizado**

A continuación una lista del material que se usó para llevar a cabo el desarrollo del presente trabajo.

- ✓ Matraces Erlenmeyer de 100 y 50 mL
- ✓ Agitadores magnéticos.
- ✓ Espátula.
- ✓ Balanza analítica OHAUS, Analytical Plus, Mod. AP250D, Capacidad: 210g/52g x 0.01mg/0.1g
- ✓ Jeringas de 1, 5 y 10 mL
- ✓ Parrilla de agitación magnética.
- ✓ Piseta
- ✓ Desionizador de agua Nanopure Infinity Mod. D8961
- ✓ TAM de Thermometric, Suecia.
- ✓ Tanque de Nitrógeno

#### **5.2 Reactivos**

- ✓ Agua destilada, desionizada y sonicada.
- ✓ Tensoactivos no iónicos polietoxilados del tipo CnEm:  
C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>, C<sub>8</sub>E<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>E<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>E<sub>5</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>E<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>E<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>E<sub>4</sub>, C<sub>8</sub>E<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>, C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>.
- ✓ Acetona

### 5.3 Equipo y descripción

El equipo utilizado para las determinaciones calorimétricas es el Thermal Activity Monitor (TAM) de Thermometric, Suecia equipado con una unidad calorimétrica 2201, de alta sensibilidad. Este es un calorímetro de titulación continua a presión constante, en él se puede variar la temperatura de la reacción que está ocurriendo en su interior. En este calorímetro se pueden monitorear una gran variedad de reacciones químicas y biológicas. Este aparato puede monitorear y cuantificar procesos exotérmicos y endotérmicos. A manera de ejemplo, se puede obtener información de la estequiometría y extensión de una reacción química, cambios de fase o de estructura o del metabolismo de sistemas vivos.

Las reacciones pueden ser estudiadas variando la temperatura del aparato desde 5 hasta 80°C. En la figura 5.1 se muestra el TAM y sus componentes principales.

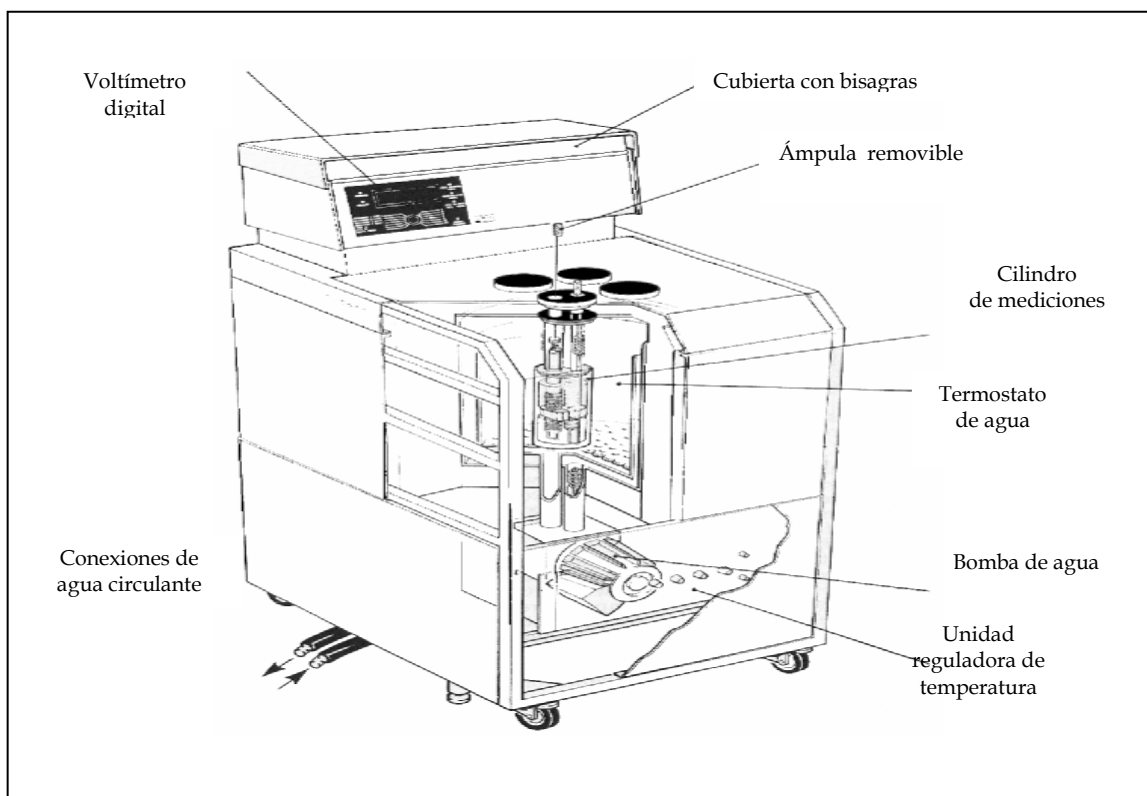


Figura.5.1 Representación esquemática del TAM

El TAM cuenta con cuatro cilindros individuales de medición los cuales son colocados en un baño de agua que mantiene la temperatura constante del sistema con una incertidumbre asociada de  $\pm 2 \times 10^{-6}$  °C. Por lo tanto, con el TAM es posible medir, monitorear y caracterizar el calor desprendido o absorbido de hasta cuatro reacciones químicas diferentes simultáneamente a la misma temperatura.

El calor desprendido o absorbido por una muestra activa en el cilindro de medición es canalizada por medio de unas termopilas extremadamente sensibles conocidas como elementos Peltier y actúan como generadores termoeléctricos (figura 5.2). Estos elementos son construidos de materiales semiconductores capaces de responder a gradientes de temperatura de menos de una millonésima de grados Celsius.

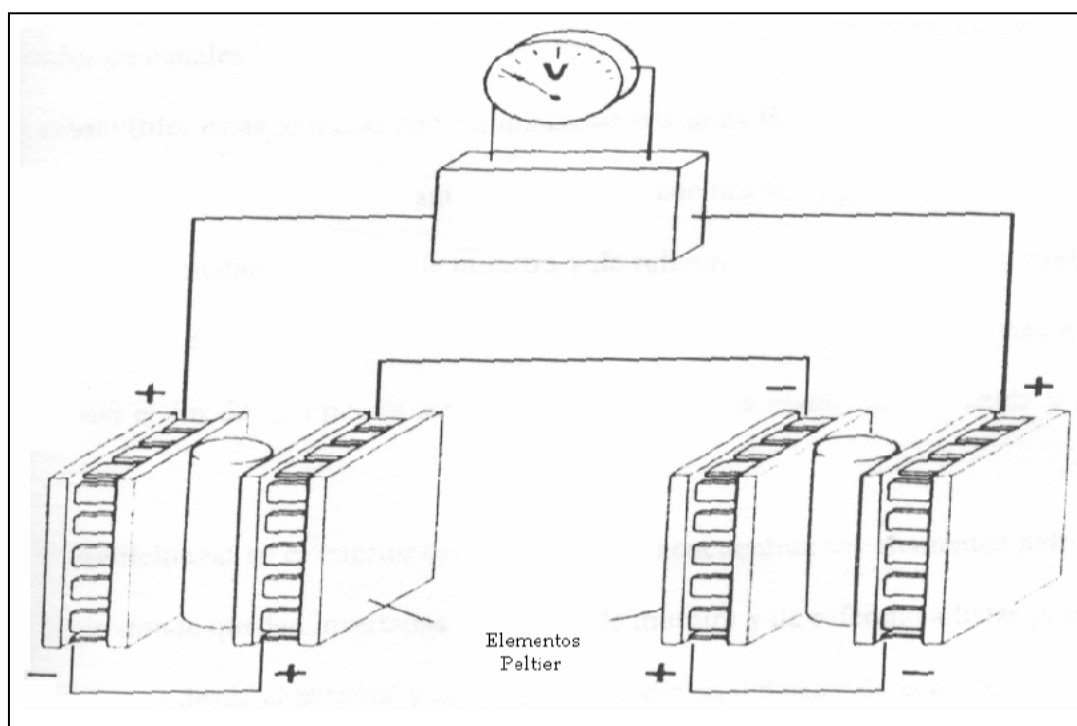


Figura 5.2 Elementos Peltier, convierten la energía calorífica en una señal de voltaje.

La función de estos elementos es convertir la energía calorífica en una señal de voltaje proporcional al calor que fluye y los resultados son presentados como una medida de energía térmica producida por la muestra por unidad de tiempo.

El TAM tiene un panel de visualización en el frente y un intercambiador multiposición, los cuales al utilizarse juntos permiten el acceso a toda la información que se quiera conocer del experimento sin interrumpir las mediciones

Las dos principales funciones del sistema son:

- a) El control preciso de las condiciones isotérmicas en el baño de agua
- b) La detección de los eventos térmicos por el sistema.

Las funciones de los principales componentes del TAM son los siguientes:

*Voltímetro digital:* Constituye parte de una pantalla visualizadora, en el cual se observa el avance del experimento seleccionando el canal donde se ha insertado la muestra; la temperatura del sistema y los indicadores de la eficiencia con la cual está trabajando el baño térmico.

*Cubierta con bisagras:* Protegen el panel de control en el cual se encuentra para cada canal un intercambiador con 7 posiciones que permite seleccionar en un Intervalo de 3 a 3000  $\mu\text{W}$  para establecer la sensibilidad a la cual se requiere realizar el experimento, un potenciómetro para realizar un ajuste fino y una unidad de calibración con la cual es posible conectar el TAM a una PC.

*Ampulas de reacción:* Como su nombre lo dice son instrumentos que contienen en su parte inferior a la celda de reacción, y en su parte superior un motor que impulsa a un agitador que se encuentra dentro de la celda de reacción; el TAM cuenta con dos ámpulas de reacción por reacción a montar, una que contiene una celda donde se coloca la muestra y otra que contiene una referencia, y cada una de ellas tiene un estrecho canal por el cual pasa una cánula exterior que va

a dar al interior de las celdas , con el fin de que pueda ser inyectado el reactivo desde el exterior y comience la medición del calor de reacción.

*Ampulas removibles:* Tienen la función de proteger del exterior a los canales del TAM en ausencia de ámpulas de reacción

*Cilindro de mediciones:* En el interior de los mismos se encuentran los elementos Peltier y es también el lugar donde quedan insertadas las celdas de muestra y referencia, listas para que sea inyectado el reactivo desde el exterior y comience la medición del calor de reacción (figura 5.3).

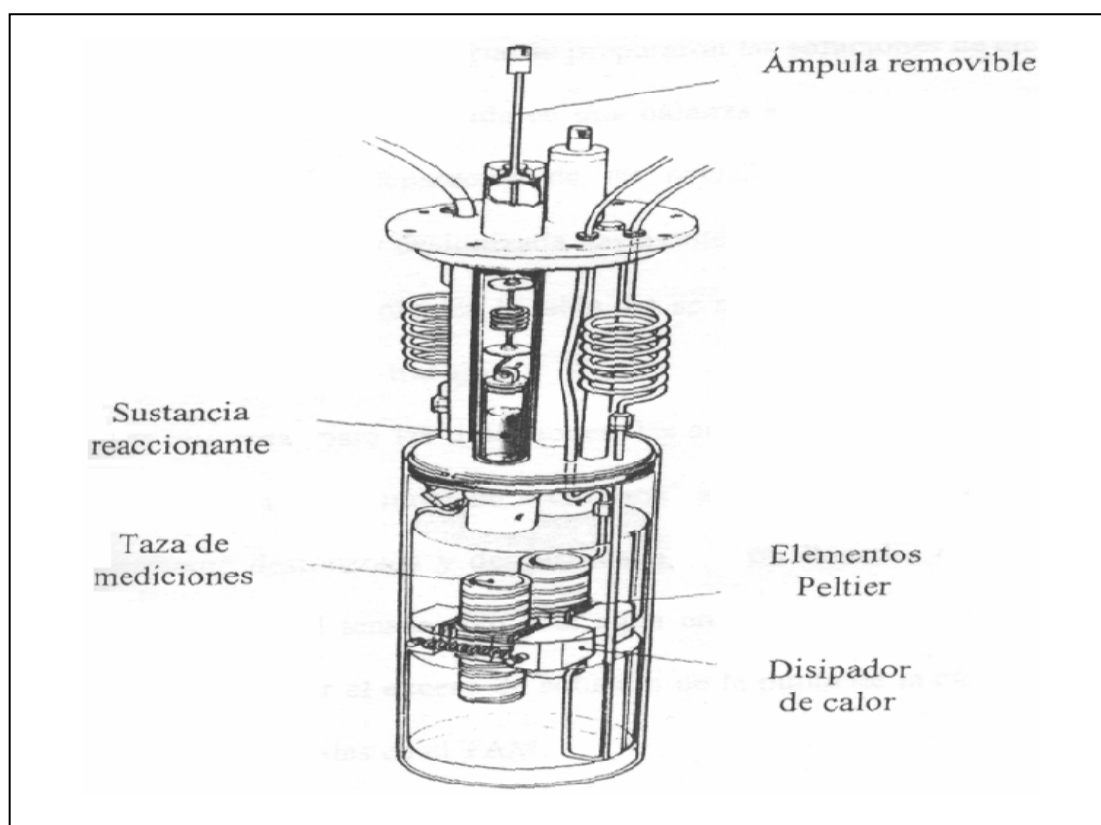


Figura. 5.3. Representación del cilindro de mediciones, en su interior se encuentran los elementos Peltier

*Termostato de agua:* Está constituido por un baño de agua de 25 litros. El agua circula continuamente por una bomba en un tanque de acero inoxidable, el cual está contenido en el cilindro de mediciones (unidad calorimétrica).

*Bomba de agua:* Permite que el agua circundante al cilindro de mediciones en el tanque de acero inoxidable recircule hacia fuera y hacia dentro para mantener la temperatura de trabajo constante.

*Unidad reguladora de temperatura:* En ésta se puede seleccionar la temperatura a la cual se desea trabajar en el TAM por medio de una combinación de perillas.

*Conexiones de agua que recircula del exterior.* Están unidas a dos bombas de agua externas las cuales ayudan a mantener la temperatura constante al interior del TAM

#### 5.4 Microcalorimetría de Titulación Isotérmica (ITC)

La calorimetría es una técnica utilizada para medir el calor que se desprende o se absorbe en las reacciones químicas o en los cambios físicos. Es una importante herramienta en termodinámica química, pues muchas propiedades termodinámicas de soluciones son obtenidas por microcalorimetría.

La medición del calor generado por ejemplo por el rompimiento de una micela, permite la exacta determinación de la constante de equilibrio (K), la estequiometría de la reacción, (n) la entropía ( $\Delta S^{\circ}_{\text{desmicce}}$ ) y la entalpía ( $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ )

De este modo se tiene un perfil termodinámico completo de las interacciones intermoleculares en un solo experimento.

La jeringa contiene una disolución de tensoactivo, que es adicionado a un volumen constante de agua a temperatura constante. Cuando el tensoactivo es inyectado dentro de la celda, las micelas se rompen y el calor liberado o absorbido es directamente proporcional al  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ . La medición directa observable en los experimentos del ITC es el potencial requerido para mantener

iguales las temperaturas en la celda de muestra y de referencia. Durante la inyección del titulante dentro de la celda de muestra, el calor será generado o absorbido, dependiendo de la reacción, si ésta es exotérmica o endotérmica. Para una reacción exotérmica, la temperatura en la celda que contiene la muestra, incrementará y la fuente de retroalimentación se desactivará para mantener igual la temperatura entre las dos celdas; para una reacción endotérmica, ocurrirá al revés, significa que el circuito de retroalimentación incrementará su poder en la celda que contiene la muestra y así mantener la temperatura. (Pierce 1999)

### 5.5 Metodología

Se prepararon disoluciones de los siguientes tensoactivos de los cuales se muestra la concentración y las condiciones de trabajo con el TAM, siguiendo las observaciones del trabajo de Li-Jen (Chen 2004). Según la tabla 5.1.

Tensoactivo	Concentración/ mM	Sensibilidad/ $\mu$ W	# de adiciones
C <sub>10</sub> E <sub>6</sub>	22.50	30	40
C <sub>10</sub> E <sub>5</sub>	17.38	30	50
C <sub>8</sub> E <sub>5</sub>	250	300	40
C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	177.5	100	40

Tabla 5.1 Tabla de condiciones experimentales. Temperatura de 298.15 K y volumen de adición de 5 $\mu$ L para todos los casos

En el experimento se adicionaron aproximadamente 3 g de agua dentro de las celdas de reacción, la cual tiene una capacidad de hasta 4 mL pero al instalar las cánulas y los agitadores, el espacio disminuye. Se inyectó una solución de concentración conocida de tensoactivo (que varía conforme el sistema estudiado, ver tabla 5.1) y se inyectaron 5  $\mu$  por cada adición en el agua pura, la adición de la inyección es controlada por una bomba usando un control por



computadora a intervalos de entre 30 y 45 minutos en agitación constante y temperatura constante 298.15 K.

Para observar la influencia de la temperatura, se repitieron los pasos anteriores, a 288.15 y 308.15 K para el tensoactivo  $C_8E_4$ , (tabla 5.2).

Temperatura/ K	Concentración/ mM	Sensibilidad/ $\mu W$	# de adiciones
288.15	177.5	100	40
298.15	177.5	100	50
<b>308.15</b>	<b>177.5</b>	<b>100</b>	40

Tabla 5.2 Tabla de condiciones experimentales para  $C_8E_4$  a diferentes temperaturas. Volumen de adición de 5 $\mu$ L para todos los casos

Se deben tener ciertos cuidados antes de montar el sistema, las jeringas tienen que ser lavadas introduciendo un volumen de agua en repetidas ocasiones, para librarla de cualquier agente que pueda interferir en la medición del calor de reacción; asimismo se tienen que lavar con la solución del tensoactivo que se va a estudiar. Se lavan las celdas de reacción con agua destilada, acetona y finalmente se hace pasar nitrógeno para llevarlas a sequedad.

Después de tener el material limpio, se pesa el agua en las celdas de reacción y éstas se incorporan a las ámpulas de reacción que una vez aseguradas se introducen en el Monitor de Actividad Térmica, a intervalos de tiempo para alcanzar un equilibrio. Una vez que el equipo se encuentra estabilizado y las cánulas de las jeringas en posición, se programan todas las condiciones experimentales requeridas a correr en el software del TAM, llamado Digitam. Se registran las condiciones del experimento en una hoja de datos (anexo 1).

# Capítulo 6

## Modelo

### 6.1 Hipótesis

Para calcular el número de agregación (N) cerca de la CMC, asumimos que:

- El cambio de entalpía del proceso de desmicelización es constante, independientemente de la concentración del tensoactivo.
- La energía necesaria para que una molécula salga de la micela a la disolución no depende del tamaño de la micela a la que pertenece.
- Las primeras micelas formadas son esféricas.

### 6.2 Determinación de N

El resultado de un experimento típico de la microcalorimetría de titulación isotérmica (ITC) se muestra en la figura número 6.1

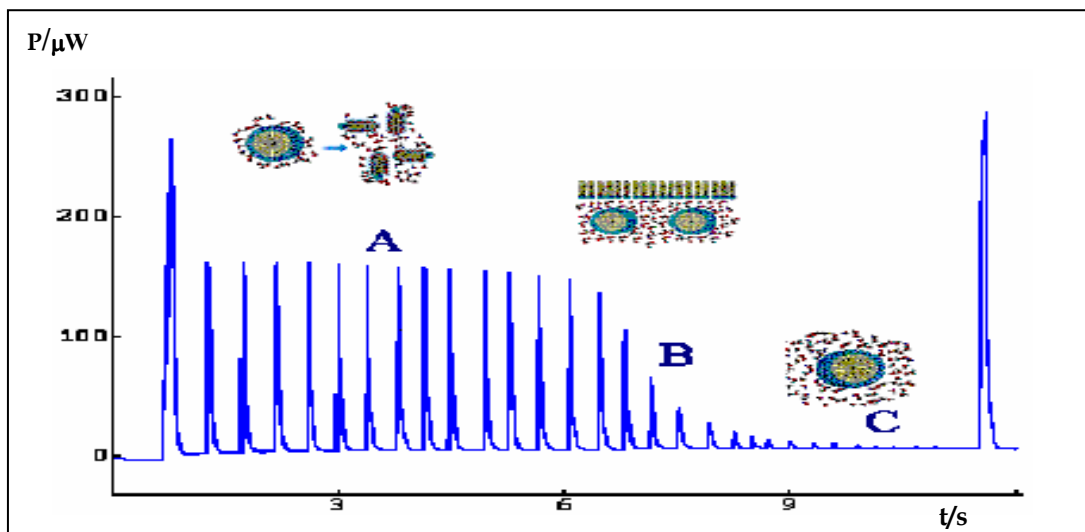


Figura. 6.1 Potenciograma típico de un experimento de Calorimetría de Titulación Isotérmica

En un experimento típico se titula agua concierto volumen de una solución de tensoactivo cuya concentración es alrededor de 25 veces su CMC. Así la concentración del tensoactivo va aumentando en la celda a medida que se va adicionando un número de moles constante,  $n_s$ , durante la titulación.

Las áreas de los picos de la figura anterior, que corresponden al calor asociado a cada adición,  $(Q_i)$  en función de la concentración de tensoactivo en la celda  $(CnEm)_i$  son ajustados a la ecuación de Boltzman como se muestra en la figura 6.2.

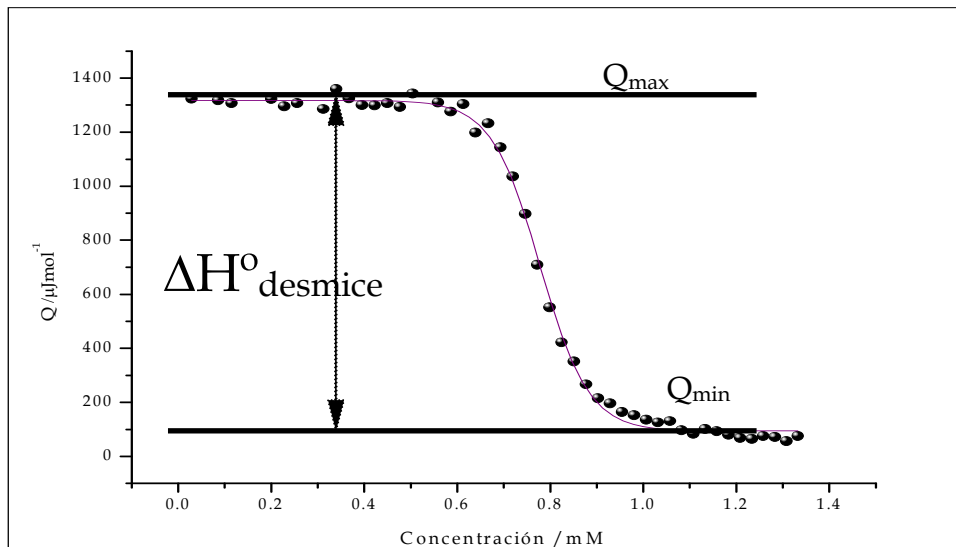


Figura. 6.2 Puntos ajustados con la ecuación de Boltzman

$$Q_i = \frac{Q_{\max} - Q_{\min}}{1 + \left( \frac{[CnEm]_i - CMC}{d} \right)} + Q_{\min} \dots\dots (6.1)$$

Donde  $Q_{\max}$  y  $Q_{\min}$  representan los valores de  $Q_i$  a las concentraciones en donde la pendiente de la curva es cero por arriba y por debajo de la CMC respectivamente. El valor de la CMC obtenido en este ajuste es el punto de la inflexión de la curva cuya ecuación es la 6.1 de acuerdo con la definición de CMC dada por Phillips. El parámetro  $d$  está relacionado con la parte de la pendiente en donde el valor de  $Q_i$  no es constante.

La diferencia  $Q_{\min}$ - $Q_{\max}$  puede ser denotada como un  $\Delta Q$ . Los valores de  $Q_{\max}$ ,  $Q_{\min}$  y CMC, los cuales se requieren en este tratamiento, pueden ser obtenidos de manera directa por puntos experimentales de la figura 6.2, por lo tanto el uso de la ecuación 6.1 no es obligatorio aunque es útil para proporcionar una buena representación de datos experimentales.

La entalpía de desmicelización está definida como la entalpía involucrada en el fenómeno del rompimiento de las micelas por mol de monómero y es usualmente calculada por el cociente entre  $\Delta Q$  y  $n_s$ . Esta expresión para calcular  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ , no es exacta por que no todos los monómeros forman parte de la micela antes de ser inyectada la solución. Si la concentración de la solución de titulante es 25 veces mayor que la CMC, hay aproximadamente 4 % de monómeros libres y  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}} = \Delta Q / n_{SM}$ , con un valor inicial de  $n_{SM}$  igual al número de moles de monómero inyectados por adición. Esta es una simple corrección y tiene un significado aunque usualmente es pasada por alto.

### 6.3 Regiones de un potenciograma

Los datos dispuestos en la figura 6.1 pueden ser divididos en tres regiones:

A) La concentración del tensoactivo  $[S]_i < \text{CMC}$  y por lo tanto, el calor registrado es la energía necesaria para romper todas las micelas que entran en la celda al ser inyectadas.

El volumen de inyección es constante, el número de moles de tensoactivo que entra a la celda es constante y  $Q_i$  es igual a  $Q_{\max}$

B) La  $[S] \cong \text{CMC}$ . Podemos asumir que el número de agregación es constante en esta región de concentración.

Como  $Q_i$  decrece en esta zona, entonces no todas las micelas que entran a la celda se rompen, algunas micelas permanecen en la celda y el calor obtenido será entonces proporcional al número de micelas rotas.

C)  $[S] > CMC$  . La señal calorimétrica es constante, muy pequeña y puede ser debido a la dilución o el cambio en la estructura, o al cambio de número de agregación de las micelas.

En la región A, el número de moles de monómeros de tensoactivo, que van a formar micelas en la solución es  $n_{SM}$ , puede expresarse como:

$$n_{SM} = \frac{\Delta Q}{\Delta H^{\circ}_{desmice}} \dots\dots (6.2)$$

En la región B el número de moles de micelas que se rompen ( $n_{MB}$ ) es

$$n_{MB} = \frac{\Delta Q_i}{\Delta H^{\circ}_{desmice} N} \dots\dots(6.3)$$

Donde  $\Delta Q_i = Q_{min} - Q_i$ . Así, el número de moles de las micelas que permanecen como tal en cada titulación ( $n_{MA,i}$ ) es

$$n_{MA,i} = \frac{\Delta Q - \Delta Q_i}{\Delta H^{\circ}_{desmice} N} \dots\dots (6.4)$$

Y el número de moles de las micelas que se encuentran en la celda después de  $j$  adiciones,  $n_{Mj}$ , es:

$$n_{M,j} = \sum_{i=1}^j \frac{\Delta Q - \Delta Q_i}{\Delta H^{\circ}_{desmice} N} \dots\dots (6.5)$$

Si  $V_j$  es el volumen en la celda después de  $j$  adiciones, la concentración de micelas para cada adición  $j$ ,  $[M]_j$  es

$$[M]_j = \frac{n_{M,j}}{V_j} \dots\dots (6.6)$$

No es posible calcular  $[M]_j$  puesto que  $N$ , es un valor que no se encuentra disponible, pero sí es posible determinar el producto  $(N [M]_j)$ , por lo tanto es también posible calcular la concentración de monómeros libres,  $[SF]_j$  como:

$$[SF]_j = [S]_j - N[M]_j \dots\dots (6.7)$$

**6.4 La constante de equilibrio y el ajuste**

Para definir la constante de equilibrio usualmente se hace con el modelo de acción de masas:

$$K = \frac{[M]_j}{[SF]_j^{-N}} \dots\dots (6.8)$$

Que puede ser escrito como:

$$([S]_j - N[M]_j)^N = [M]_j / K \dots\dots (6.9)$$

Que expresado en su forma logarítmica es:

$$\ln ([S]_j - N[M]_j) = 1/ N [ (\ln(N[M]_j) - \ln(NK) ) \dots\dots (6.10)$$

En la ecuación previa,  $[S]_j$  y el producto  $(N[M]_j)$  son conocidos y del ajuste lineal de esta zona al graficar  $\ln ([S]_j - N[M]_j)$  contra el  $\ln (N[M]_j)$  podemos obtener  $K$  y  $N$ . (Piñeiro 2006)

# *Capítulo 7*

## *Resultados y Discusión*

### **7.1 Resultados a 298.15 K**

Los resultados que se presentan a continuación, son los obtenidos a una temperatura de 298.15 K (25°C), más adelante se presentarán otros resultados obtenidos para observar el efecto de la temperatura sobre el C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a 288.15 K (15°C) y 308.15 K (35°C).

La primera etapa consistió en buscar las condiciones experimentales adecuadas para obtener potenciogramas que al integrarse produjeran una curva sigmoide típica de una titulación.

Las condiciones adecuadas encontradas fueron las siguientes:

- Trabajar con tensoactivos cuya CMC reportada sea alta (alrededor de 1 mM), y así poder iniciar los experimentos con bajas concentraciones de los mismos.
- Los tensoactivos deberán tener una cabeza Em, larga para evitar aquellos que son insolubles en agua.
- Utilizar tensoactivos cuyas propiedades físicas (especialmente la CMC) se encuentren reportadas en la literatura y así validar parcialmente los resultados.
- Usar tensoactivos que se encuentren en fase líquida a temperatura ambiente para disminuir el tiempo de manipulación, pues esta familia tiene la característica de ser higroscópica.

- Utilizar tensoactivos cuya respuesta calorimétrica en la titulación sea apreciable ( $15\mu\text{W}$ ).

Teniendo en cuenta todas estas condiciones, a continuación se presenta una tabla (tabla 7.1) de todos los tensoactivos que fueron probados en este trabajo y que no cumplieron con los requisitos anteriores a 298.15 K, por lo cual no se obtuvieron resultados que arrojaran información adecuada para realizar cálculos que satisficieran las expectativas del presente proyecto.

Tensoactivo	Observaciones en los potenciogramas
$\text{C}_{12}\text{E}_6$	Debido a que la CMC de este tensoactivo es pequeña $8.7 \times 10^{-5} \text{ mM}$ , no se observan puntos de inflexión.
$\text{C}_8\text{E}_6$	La CMC es mayor que el anterior ( $4.9 \times 10^{-3} \text{ mM}$ ); sí se observan puntos de inflexión pero no se ve la meseta inicial en la curva.
$\text{C}_7\text{E}_5$	No se conoce la CMC, aun así se pretendió hacer el experimento, sin embargo al revisar el frasco no había la cantidad suficiente.
$\text{C}_6\text{E}_4$	No se conoce la CMC pero por la tendencia de la familia, ésta es de aproximadamente $7.5 \times 10^{-3} \text{ mM}$ . Aparentemente hay dos puntos de inflexión, sin embargo esto más bien parece ser un error experimental ya que no es posible obtener dos puntos en un intervalo de concentración tan pequeño, como lo indica el diagrama de fases del capítulo 3.
$\text{C}_8\text{E}_2$	Carece de la forma de una curva de valoración.
$\text{C}_{10}\text{E}_4$	Debido a que la cadena $\text{E}_m$ es corta y la $\text{C}_n$ muy larga, la CMC es pequeña. Además el tensoactivo tiende a ser insoluble en agua aún a la concentración mínima requerida para el experimento.
$\text{C}_{12}\text{E}_5$	La CMC de este tensoactivo es muy pequeña, por tanto la respuesta calorimétrica es muy pequeña (menor a $10 \mu\text{W}$ ) y difícil de medir.

Tabla 7.1 Tensoactivos usados, que no mostraron resultados contundentes.



7.1.1 Potenciogramas de CnEm a 298.15 K

A continuación se presentan algunos potenciogramas (figuras 7.1-4) de los cuatro tensoactivos que mostraron el comportamiento más adecuado a una temperatura de 298.15 K; éstos son el C<sub>10</sub>E<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>, C<sub>8</sub>E<sub>5</sub> y C<sub>8</sub>E<sub>4</sub>.

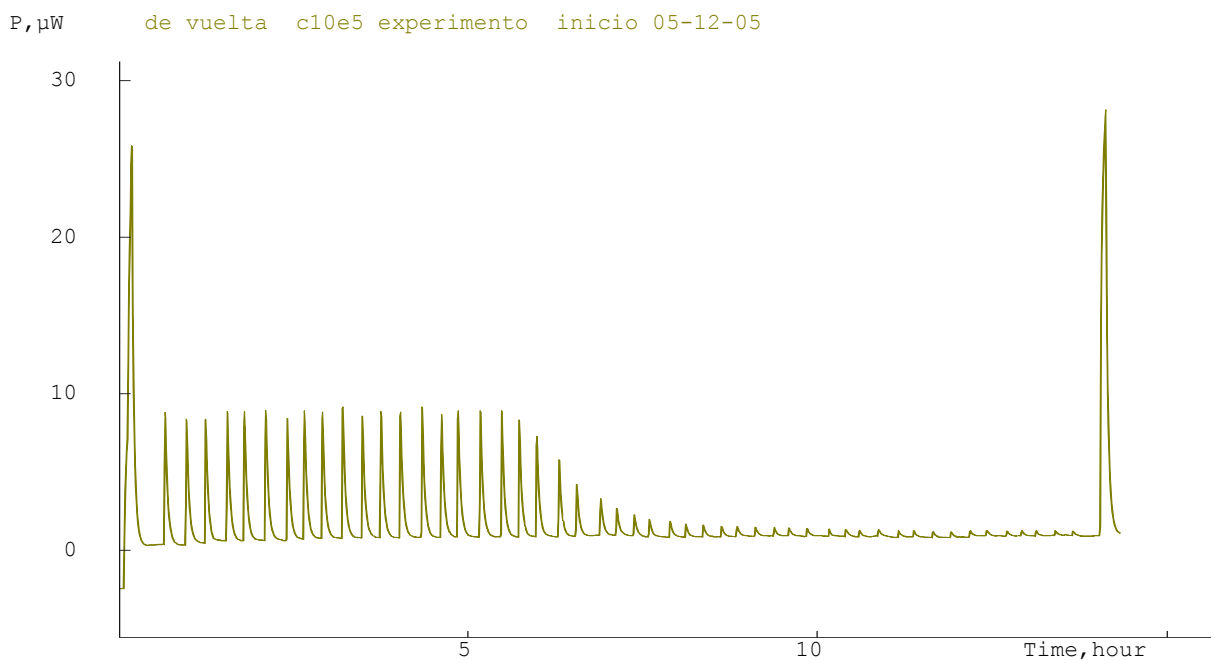


Figura 7.1 Enalpograma que corresponde al C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> a 298.15 K

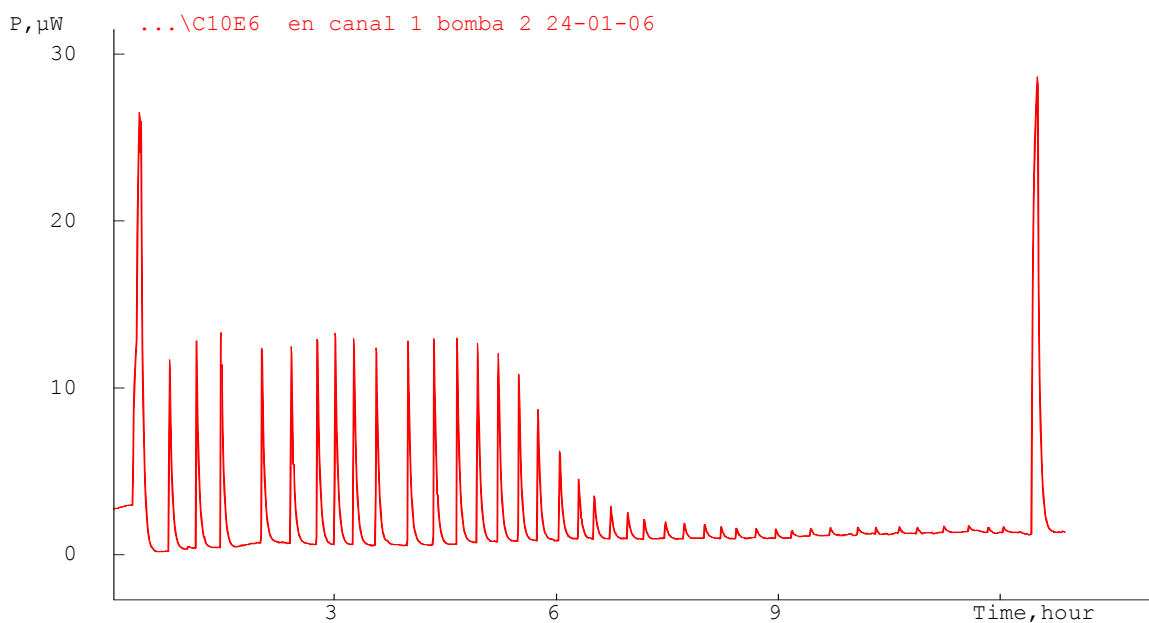


Figura 7.2 Enalpograma que corresponde al C<sub>10</sub>E<sub>6</sub> a 298.15 K

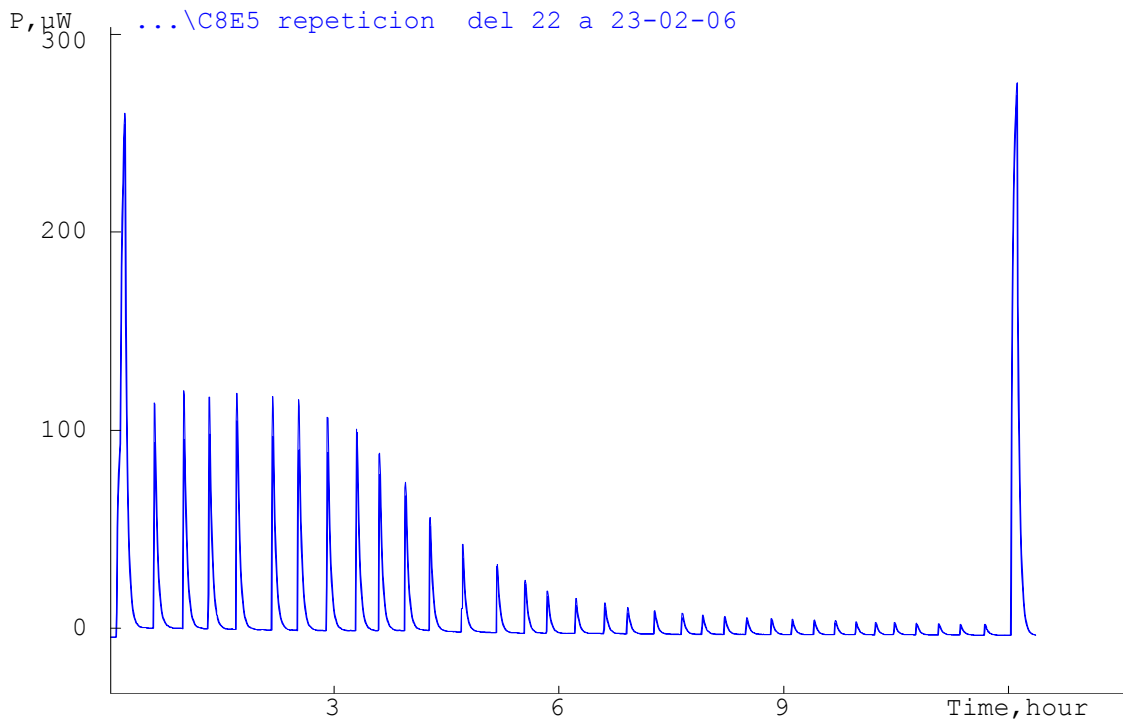


Figura 7.3 Entalpograma que corresponde al C<sub>8</sub>E<sub>5</sub> a 298.15 K

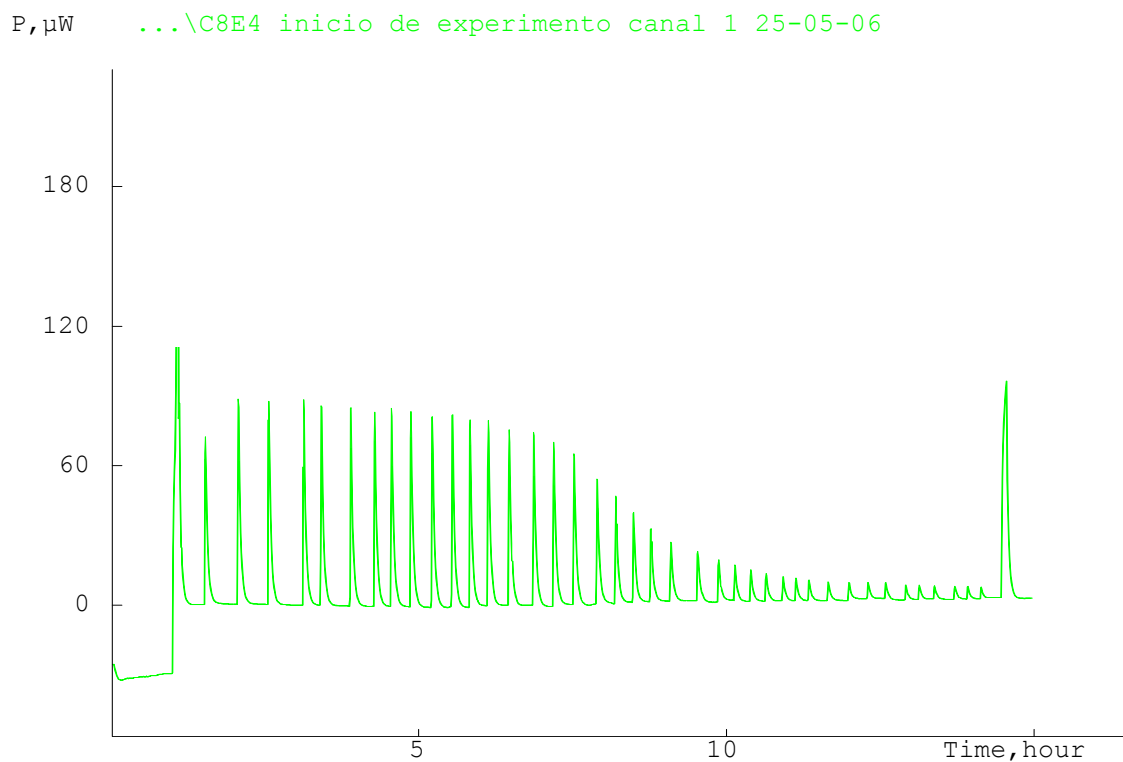


Figura 7.4 Entalpograma que corresponde al C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a 298.15 K

A este conjunto de señales se le denomina potenciogramas porque presenta la potencia como una función del tiempo transcurrido en el proceso de

desmicelización en este caso. La primera y la última señales corresponden a las calibraciones del calorímetro y siempre representan un proceso exotérmico (picos hacia arriba) lo que indica que hay liberación de calor. Según se observa en los potenciogramas anteriores, las señales del proceso de desmicelización representan picos hacia arriba, esto indica que todos los procesos estudiados en este trabajo son exotérmicos.

Como ya se analizó en el capítulo 6, la primera etapa de la titulación corresponde al rompimiento de las micelas del tensoactivo que se está añadiendo. Cabe destacar que la concentración del mismo, dentro de la jeringa, es aproximadamente 25 veces la CMC y que al entrar en contacto con el agua, su concentración disminuye por debajo de la CMC, generando el rompimiento de las micelas.

La respuesta calorimétrica para los tensoactivos C<sub>10</sub>Em es de menor intensidad que los tipo C<sub>8</sub>Em, tal que la sensibilidad para la detección de la respuesta se estableció en un máximo de 30  $\mu$ W.

La CMC reportada en la literatura para tensoactivos con C<sub>n</sub> mayor, es menor, es decir son capaces de formar micelas a concentraciones mas bajas debido a que la parte hidrofóbica es de mayor tamaño, de tal manera que la formación de micelas es más espontánea.

Para los tensoactivos con C<sub>8</sub>Em la repuesta calorimétrica es de mayor intensidad respecto a C<sub>10</sub>Em. Esta señal se estableció en un máximo de 100 $\mu$ W de sensibilidad. La CMC reportada para este tipo de tensoactivos es mayor debido a que el grupo polar es mas pequeño por tanto el efecto hidrofóbico sobre éstos es menor en comparación con C<sub>10</sub>Em.

Para explicar mejor éstos veamos la siguiente figura:

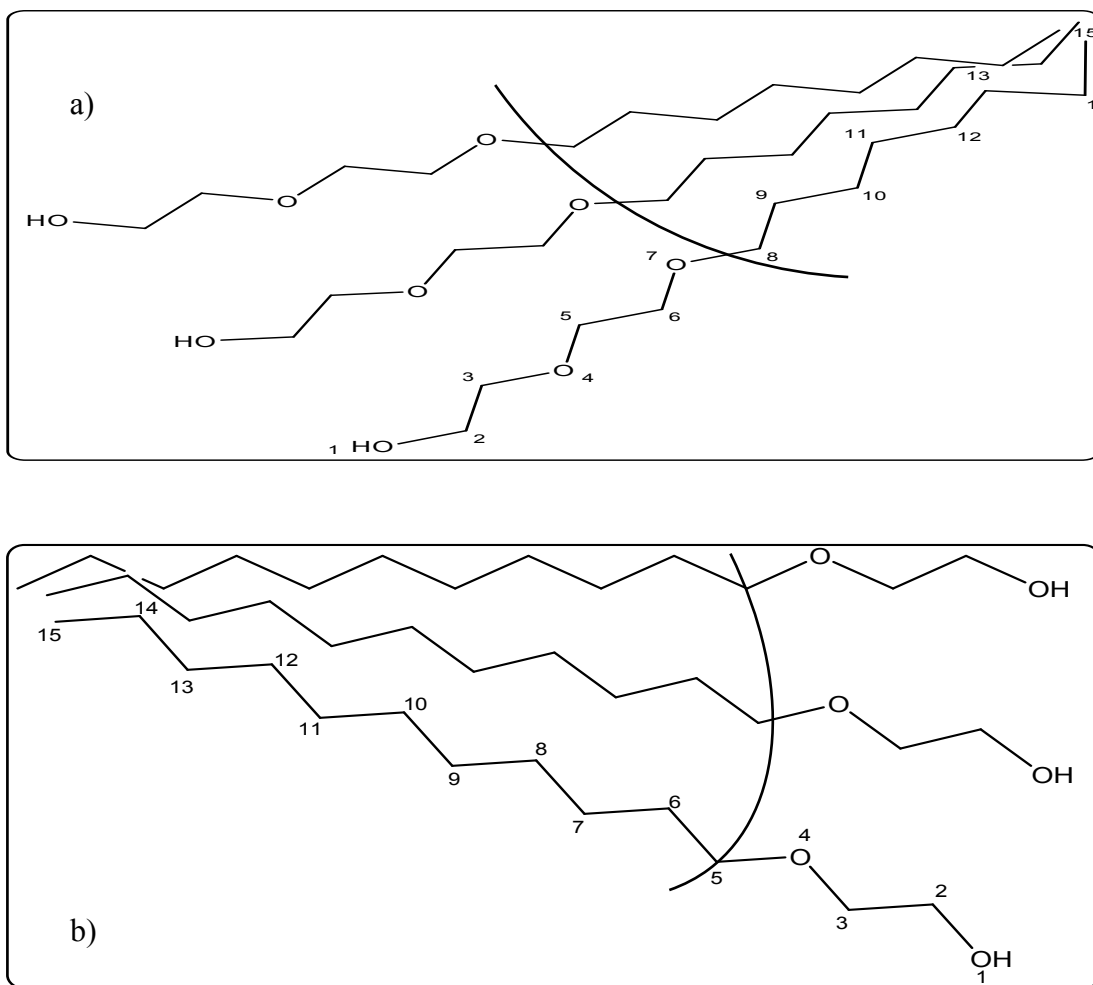


Figura 7.5 a) Representación del C<sub>8</sub>E<sub>3</sub> en la formación de una micela b) representación del C<sub>11</sub>E<sub>2</sub>. En ambos casos se tiene el mismo número de átomos formando la cadena de tensoactivo.

En ambos casos la molécula cuenta con 15 átomos en la cadena que bien son de carbono o de oxígeno, sin embargo sólo la parte que contiene la cadena hidrocarbonada es la que forma a la micela, pues es la parte hidrofóbica del tensoactivo y por tanto es la única que se ve expuesta al efecto hidrofóbico. Cabe notar que si suponemos que la forma de la micela es esférica cerca de la CMC, entonces el radio de la esfera estará determinada por la cadena hidrocarbonada, así, un tensoactivo C<sub>x</sub>E<sub>m</sub> tendrá un radio mayor que un tensoactivo C<sub>y</sub>E<sub>m</sub> donde  $x > y$ .

La parte de la estructura del tensoactivo que le da la forma a la micela es la parte hidrofóbica, comúnmente llamada cola, por ello en este tipo de

tensoactivos la forma de la micela estará dada casi exclusivamente por la longitud de la parte Cn.

7.1.2 Entalpogramas de CnEm a 298.15 K

A continuación se presentan los entalpogramas (figuras 7.3-6) obtenidos a 298.15 K. Estos resultan de la integración del área bajo la curva de cada señal que se observa en el potenciograma respectivo. Estas áreas se obtuvieron utilizando el software Digitam 4.1 Thermometric.

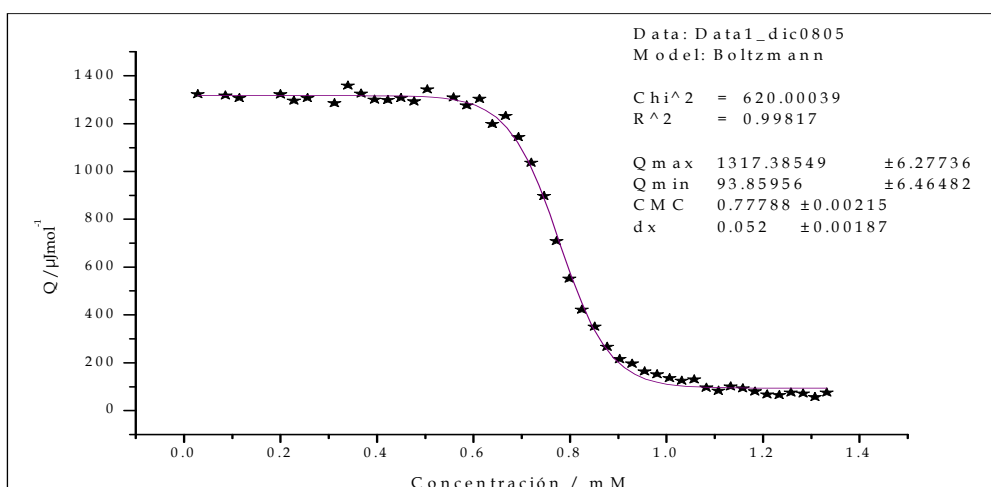


Figura 7.6 Entalpograma que corresponde C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>

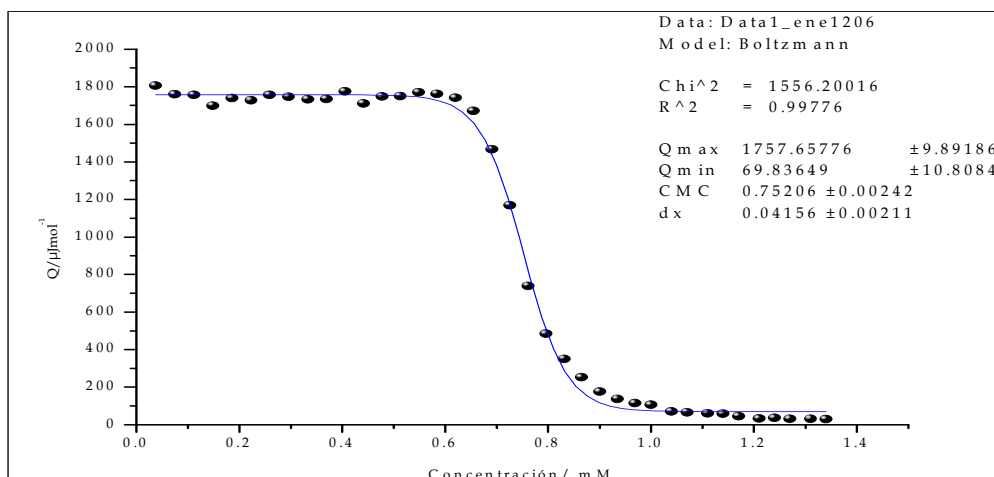
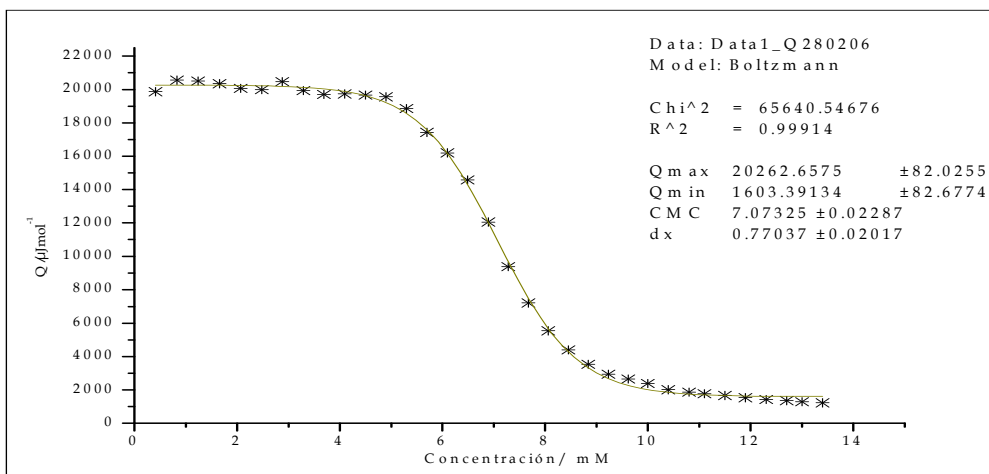


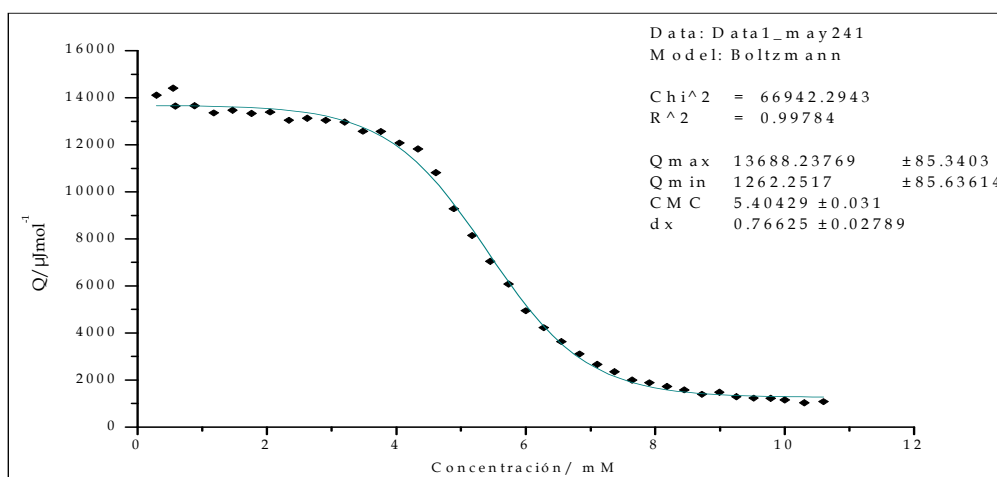
figura 7.7 Entalpograma que corresponde C<sub>10</sub>E<sub>6</sub>

F



F

Figura 7.8 Entalpograma que corresponden C<sub>8</sub>E<sub>5</sub>



Fi

Figura 7.9 Entalpograma que corresponden C<sub>8</sub>E<sub>4</sub>

Con este programa se determina el área bajo la curva de las diferentes señales que se manifiestan como la respuesta calorimétrica de cada titulación.

Al integrar el área bajo la curva el resultado será el trabajo eléctrico (W) realizado por los elementos Peltier para mantener constante la temperatura de la celda de reacción. Es decir, como  $dW = Pdt$  (donde P es igual a potencia), el resultado de aplicar la integral equivale al trabajo, que dividido entre el número de moles de tensoactivo por adición, dará por resultado el calor liberado de la reacción por mol. La energía interna del transductor (calorímetro)  $\Delta U$  es igual a

cero, pues se conserva constante la temperatura y el volumen en el baño, se obtiene que  $W=-Q$

Los puntos integrados se tabularon en el software *origin 6.0* (mismas figuras 7.3-6) y se graficaron contra la concentración del tensoactivo dentro de la celda. A través del mismo software, se realizó el ajuste de la curva con la ecuación de Boltzman como se explica en el capítulo 6, en donde el punto de inflexión corresponde a la CMC y el  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  se obtiene directamente de los entalpogramas como la diferencia del calor ( $\Delta Q$ ) por mol de tensoactivo, que gráficamente es:

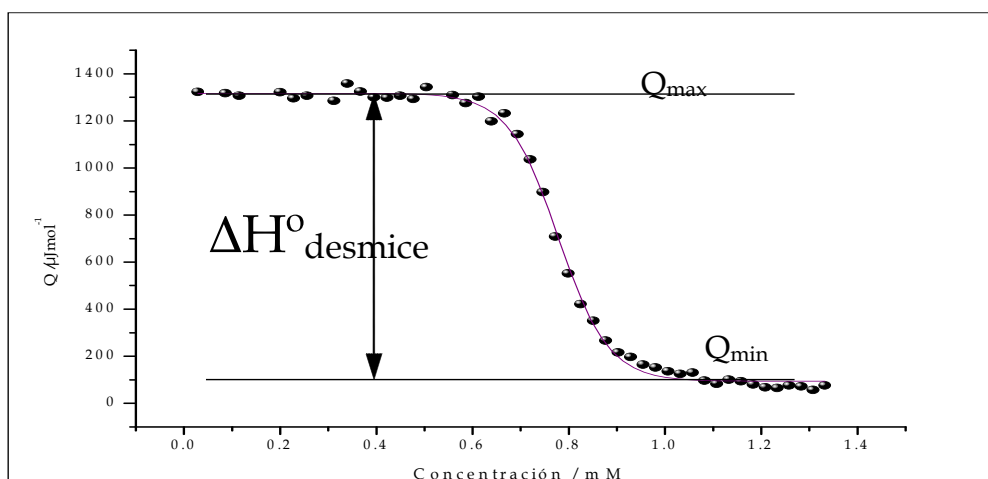


Figura 7.10 Obtención directa del calor de reacción por mol

Esto es posible ya que el  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  es el calor liberado o absorbido de la reacción en el sistema que se encuentra dentro de la celda de reacción.

Las siguientes gráficas muestran la comparación cualitativa del  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  de los tensoactivos cuando se cambia  $E_m$  y se mantiene constante  $C_n$ .

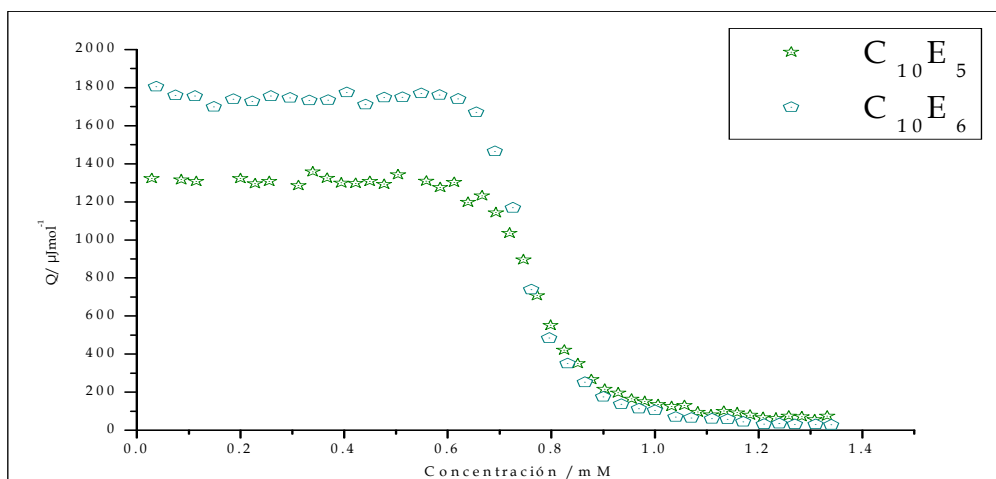


Figura 7.11 Potenciograma para C<sub>10</sub>E<sub>5</sub> y C<sub>10</sub>E<sub>6</sub> a 298.15 K

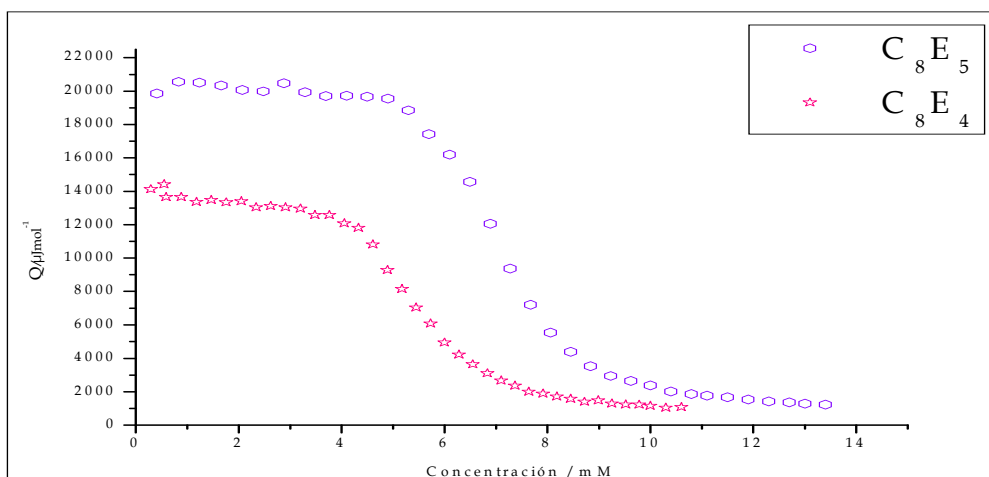


Figura 7.12 Potenciograma para C<sub>8</sub>E<sub>5</sub> y C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a 298.15 K

Cualitativamente se observa en ambas gráficas que si la longitud de la cadena hidrofóbica (C<sub>n</sub>) se mantiene constante y el tamaño de la cabeza polar (E<sub>m</sub>) varía, el  $\Delta H^0_{desmice}$  cambia considerablemente en cada sistema. Esta diferencia en la entalpía por cada grupo de oxietileno, se debe simplemente a las interacciones entre los grupos polares. El incremento del largo la cadena hidrofílica realza las interacciones entre las mismas.

A continuación se presentan los valores de  $\Delta H^0_{desmice}$  determinados para cada tensoactivo y los valores de CMC determinados mediante el ajuste descrito



anteriormente. En cada caso se muestran por lo menos 5 determinaciones, para así conocer el valor promedio y la desviación estándar.

Fecha	CMC/mM	$-\Delta H_{\text{desmice}}/$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{desmice-corr}}/$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
24/11/2005	0.66	12.82	13.32
28/11/2005	0.64	12.93	13.44
30/11/2005	0.74	13.40	14.00
01/12/2005	0.68	13.85	14.41
03/12/2005	0.78	13.40	14.03
05/12/2005	0.60	14.00	14.50
08/12/2005	0.78	14.10	14.74
Promedio	<b>0.69</b>	<b>13.51</b>	<b>14.10</b>
desviación $\pm$	0.07	0.47	0.50

Tabla 7.2 Resumen de los resultados de los experimentos realizados con  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  a 298.15 K

Fecha	CMC/mM	$-\Delta H_{\text{desmice}}/$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{desmice-corr}}/$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
11/01/2006	0.75	15.00	15.52
16/01/2006	0.67	15.75	16.23
18/01/2006	0.64	15.92	16.39
19/01/2006	0.61	16.16	16.61
20/01/2006	0.93	15.55	16.21
24/01/2006	0.61	15.55	15.98
30/01/2006	0.81	16.23	16.84
Promedio	<b>0.70</b>	<b>15.79</b>	<b>16.29</b>
desviación $\pm$	0.13	0.41	0.41

Tabla 7.3 Resumen de los resultados de los experimentos realizados con  $\text{C}_{10}\text{E}_6$  a 298.15 K

Fecha	CMC/mM	$-\Delta H_{\text{desmice}}/$ $\text{kJ}^*\text{mol}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{desmice-corr}}/$ $\text{kJ}^*\text{mol}^{-1}$
14/02/2006	6.80	14.84	15.26
16/02/2006	7.40	15.16	15.62
22/02/2006	6.50	15.00	15.40
28/02/2006	7.10	14.93	15.36
02/03/2006	6.60	14.78	15.18
Promedio	<b>6.82</b>	<b>14.94</b>	<b>15.36</b>
desviación $\pm$	0.39	0.15	0.17

Tabla 7.4 Resumen de los resultados de los experimentos realizados con  $\text{C}_8\text{E}_5$  a 298.15 K

Fecha	CMC/mM	$-\Delta H_{\text{desmice}}/$ $\text{kJ}^*\text{mol}^{-1}$	$-\Delta H_{\text{desmice-corr}}/$ $\text{kJ}^*\text{mol}^{-1}$
24/05/2006	5.05	14.00	14.4
25/05/2006	5.40	13.98	14.41
25/05/2006	8.27	13.06	13.70
26/05/2006	6.11	13.60	14.09
26/05/2006	7.57	13.20	13.79
27/05/2006	5.59	14.24	14.70
27/05/2006	6.37	13.43	13.93
Promedio	<b>6.63</b>	<b>13.44</b>	<b>13.97</b>
desviación $\pm$	1.37	0.70	0.63

Tabla 7.5 Resumen de los resultados de los experimentos realizados con  $\text{C}_8\text{E}_4$ 

En cada tabla se muestran dos valores de  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ . El primero corresponde a la respuesta calorimétrica total del sistema y en ella se considera el número total de moles de tensoactivo añadidos en cada adición:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}} = \frac{\Delta Q}{n_{SM}} \dots (7.1)$$

El segundo se obtiene haciendo una corrección que consiste en restar la CMC al número total de moles inyectados:

$$\Delta H_{desmicice} = \frac{\Delta Q}{n_{SM} - CMC} \dots (7.2)$$

Este procedimiento se aplica únicamente en la región B del entalpograma que se muestra en la figura 6.1 del capítulo 6. Esto debido a que en la región B ya existen micelas formadas y haciendo esta corrección, se toma en cuenta solamente a los monómeros libres, entonces:

$$n_{SM} - CMC = n_{SL} \dots (7.3)$$

y así:

$$\Delta H^{\circ}_{desmicice} = \frac{\Delta Q}{n_{SL}} \dots (7.4)$$

Los valores de  $\Delta H^{\circ}_{desmicice}$  son negativos, esto representa que el proceso de desmicelización es un proceso exotérmico.

Los valores obtenidos experimentalmente muestran que la  $\Delta H^{\circ}_{desmicice}$  aumenta conforme aumenta el número de grupos oxietileno (como se aprecia en las gráficas 7.8 y 7.9), porque hay mayor interacción entre las cabeza hidrofílicas.

Esto se observa mejor en la siguiente gráfica:

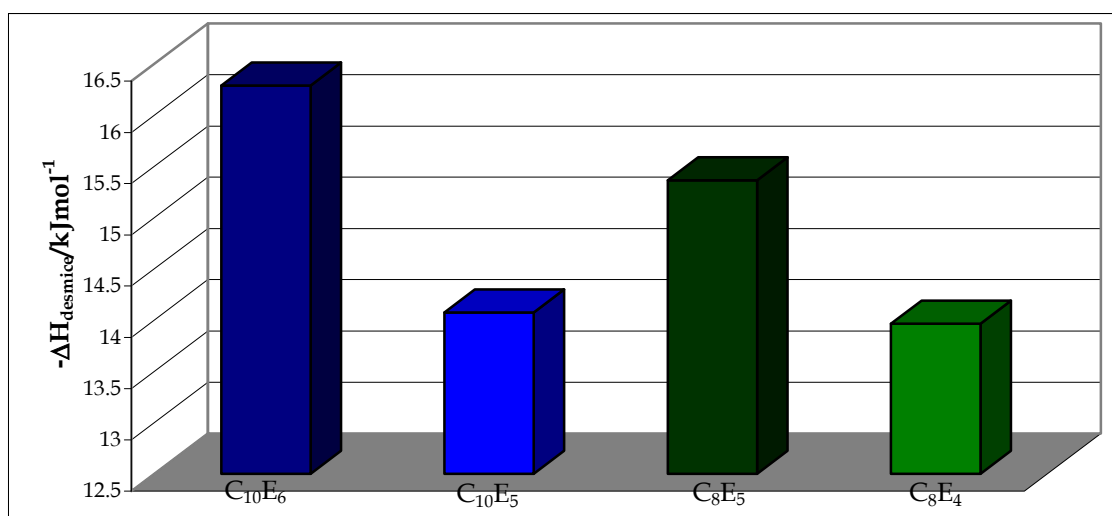


Figura 7.13 Calor de reacción para los diferentes tensoactivos.

El  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  también disminuye conforme disminuye el número de átomos de carbono en la cola no polar. Comparar por ejemplo,  $C_{10}E_5$  con  $C_8E_5$

El incremento en el  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  corresponde a una disminución en la estabilidad de la estructura de las micelas. La agregación de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de tensoactivo a la micela en el proceso de desmicelización es más pronunciado cuando aumenta el largo de la cadena hidrofóbica que cuando aumenta el largo de la cadena de oxietileno.

La CMC va aumentando conforme aumenta la cola hidrofóbica, sin embargo la cabeza polar también causa un efecto, aunque menos significativo. Un dato interesante es que a una temperatura constante, la CMC se reduce cerca de 1/10, conforme el grupo hidrofóbico del tensoactivo aumenta en dos unidades de metileno.

El incremento de la cadena de oxietileno involucra un aumento en el número de átomos de oxígeno, que contribuyen a formar más puentes de hidrógeno, los cuales son responsables de que los tensoactivos no iónicos sean parcialmente hidrofílicos; esto genera que el tensoactivo sea menos hidrofóbico y por lo tanto más soluble, haciendo que el  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  sea más positivo y la CMC aumente (*Chen 1998*).

### 7.1.3 Determinación de los parámetros termodinámicos de desmicelización.

Según Molineux el cambio de la energía libre de Gibbs de micelización  $\Delta G^{\circ}_{\text{mice}}$ , puede derivarse de la CMC. Si  $\mu_f$  y  $\mu_m$  son el potencial químico del tensoactivo y de la micela en estado libre respectivamente, entonces estos dos son iguales en el equilibrio.

Considerando que la concentración del tensoactivo es baja, entonces su actividad termodinámica se expresa en términos de fracción mol  $x_f$ :

$$\mu_f = \mu_f^{\circ} + RT \ln x_f \dots (7.5)$$

Puesto que el material micelar está en su estado estándar entonces se hace la consideración de la ecuación 7.6

$$\mu_m = \mu_m^0 \dots (7.6)$$

Y por tanto si  $\Delta G_{mice}^0$  es el cambio de energía por la transferencia de una mol de material desde el estado libre hasta el estado micelar se tiene la ecuación 7.7 (Molineux 1981).

$$\Delta G_{mice}^0 = \mu_m^0 - \mu_f^0 = \mu_m - \mu_f + RT \ln x_f \dots (7.7)$$

Entonces:

$$\Delta G_{mice}^0 = RT \ln x_f \dots (7.8)$$

Sin embargo, en el presente trabajo se determina  $\Delta G_{desmice}^0$  y no  $\Delta G_{mice}^0$ , entonces al valor encontrado con la ecuación 7.8 se le antepone un signo negativo, siguiendo la ley de Lavoisier y Laplace, esto para representar el proceso inverso que es la desmicelización.

El proceso de micelización involucra una relación lineal entre el cambio de entropía y el cambio de entalpía, este fenómeno es conocido como compensación entalpía- entropía.

De acuerdo con el trabajo de Lumry y Rajender para el fenómeno de compensación, la micelización puede ser descrita en dos procesos: a) "la parte de desolvatación" es decir, la deshidratación de la cadena hidrocarbonada de la moléculas de tensoactivo y b) "la parte química", la agregación de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de tensoactivo a la micela (Lumry 1970).

La entropía puede ser determinada de la siguiente forma:

$$T\Delta S_{desmice}^0 = \Delta H_{desmice}^0 - \Delta G_{desmice}^0 \dots (7.9)$$

Es así como se obtuvieron los valores de los parámetros termodinámicos que engloban el proceso de la zona B del entalpograma que se muestra en la figura 6.1.

En la tabla 7.6 se muestran los valores determinados para los parámetros termodinámicos encontrados a 298.15 K

Tensoactivo	$\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}/\text{kJmol}^{-1}$	$T\Delta S^{\circ}_{\text{desmice}}\text{ kJ/mol}^{-1}$
C <sub>10</sub> E <sub>6</sub>	27.97	-16.29	-44.26
C <sub>10</sub> E <sub>5</sub>	28.00	-14.07	-42.07
C <sub>8</sub> E <sub>5</sub>	28.01	-15.36	-43.37
C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	22.38	-13.96	-36.35

Tabla 7.6 Valores determinados para los parámetros termodinámicos en el proceso de desmicelización a 298.15 K

y sus tendencias aparecen en la siguiente gráfica:

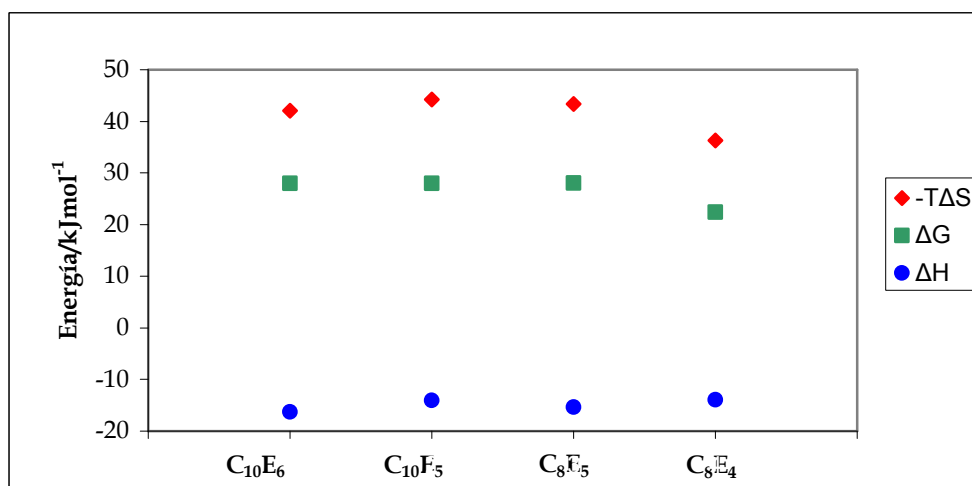


Figura 7.14 Tendencias de los parámetros termodinámicos a 298.15 K

De acuerdo a la ecuación 7.8, los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$  que se encontraron fueron positivos, esto es correcto ya que el proceso de desmicelización no es un proceso espontáneo, lo natural es que se formen las micelas, puesto que en esta conformación se llega al estado de menor energía.

Existe una concordancia en que todos los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmicé}}$  determinados para cada tensoactivo son positivos.

El valor de  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmicé}}$  de los tensoactivos tipo  $C_{10}E_n$  se mantiene casi constante y es muy parecido al valor del  $C_8E_5$ , sin embargo el valor determinado para el  $C_8E_4$  es diferente (aproximadamente 6 kJ/mol con respecto al  $C_8E_5$ ), no presentando el mismo comportamiento que los tipo  $C_{10}E_n$ , y aunque los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmicé}}$  son positivos e indican un proceso de no espontaneidad, se observa que para el  $C_8E_4$  el valor es más pequeño, que indica que en comparación con los otros tres, le cuesta menos trabajo formar agregados, probablemente por que su tamaño es más pequeño y su cola hidrofóbica también lo es.

Se encontró una marcada diferencia en la CMC para el  $C_8E_4$  con respecto a los demás y esto repercute en los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmicé}}$  y  $T\Delta S^{\circ}_{\text{desmicé}}$  obtenidos. Es probable que a medida que se acorta la cadena hidrocarbonada y aumenta la cadena polietoxilada, las diferencias entre las propiedades termodinámicas en la familia de tensoactivos tipo  $C_nE_m$  con “n” constante aumenten.

Los valores de  $T\Delta S^{\circ}_{\text{desmicé}}$  determinados son mucho mayores que los valores de entalpía, lo que indica que la desmicelización, es principalmente un efecto controlado por la entropía. El rompimiento de la micela sugiere que los monómeros pasan de una estructura totalmente arreglada dentro de la micela a ser entes independientes y desordenados, pero las moléculas de agua se ordenan, forman más puentes de hidrógeno y generan el aumento del orden total del sistema.

De igual manera que en el caso de  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmicé}}$ , la  $\Delta S^{\circ}_{\text{desmicé}}$  se mantiene constante en los tres primeros tensoactivos, pero el valor de la misma disminuye con el  $C_8E_4$ , debido aparentemente a la estructura del mismo.

## 7.2 Determinación del número de agregación (N)

La determinación de N se realiza mediante la aplicación del modelo que se explica en el capítulo 6 considerando que la zona B sigue un comportamiento lineal al graficar  $\ln([S]_j - N[M]_j)$  contra el  $\ln(N[M]_j)$ . El número de agregación se obtiene a partir de la pendiente de la ecuación (6.9).

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tensoactivo	N promedio	Desviación (+)
C <sub>10</sub> E <sub>5</sub>	10.5	1.0
C <sub>10</sub> E <sub>6</sub>	10.1	1.0
C <sub>8</sub> E <sub>5</sub>	6.1	0.5
C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	6.2	1.0

Tabla 7.7 Valores promedio de N de diferentes tensoactivos

Para los tensoactivos tipo C<sub>10</sub>Em el número de agregación tiene un valor alrededor de 10, esto quiere decir que aproximadamente 10 monómeros se encuentran formando una micela. Los tensoactivos del tipo C<sub>8</sub>Em arrojaron un valor de alrededor de 6 que, al igual que el caso anterior, sugiere que este tipo de tensoactivos forma micelas compuestas por 6 monómeros. Conviene recordar que este valor es determinado alrededor de la CMC.

Lo que nos muestra este resultado es que, mientras más grande sea la cadena hidrofóbica, el tamaño de la micela será mayor, como lo explica la figura 7.2, puesto que la parte hidrofóbica es la que determina la estructura de la micela.



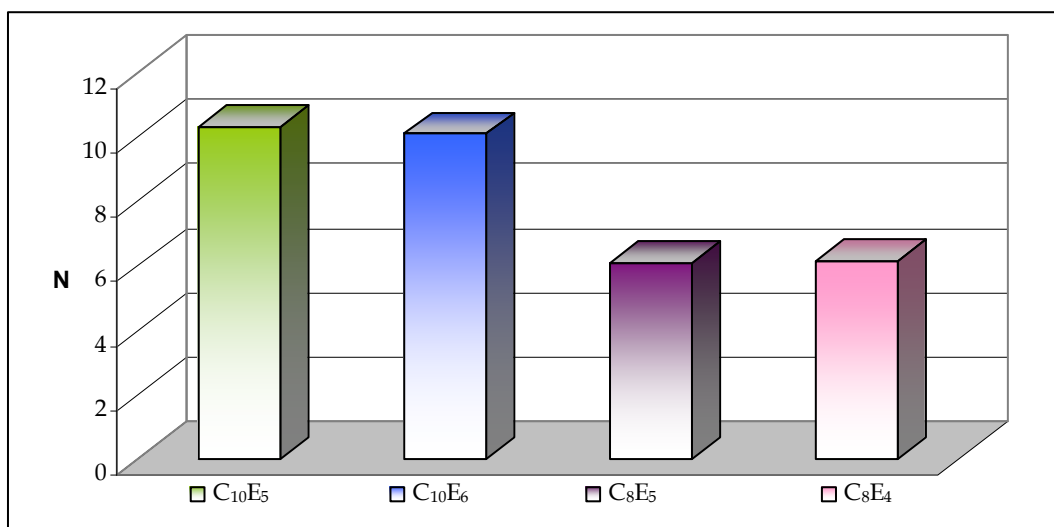


Figura 7.15 Número de agregación para tensoactivos polietoxilados

En la figura 7.15 se observa esto claramente,  $N$  se mantiene casi constante cuando  $C_n$  se mantiene constante. Si cambiamos  $E_m$ , el cambio en el tamaño de la micela es casi irrelevante.

Ahora bien, si mantenemos constante a  $E_m$  en  $E_5$  y variamos a  $C_n$ , se observa un notable cambio en  $N$  de aproximadamente 4 monómeros de  $C_{10}$  a  $C_8$ . Con estos datos se puede resaltar, como se tenía previsto, que este fenómeno acontece porque el efecto hidrofóbico se manifiesta en la parte lineal hidrocarbonada, mientras que los grupos hidrofílicos no afectan el tamaño de la micela debido a la formación de los puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos éter del tensoactivo.

En los siguientes párrafos se muestra un cálculo teórico del número de monómeros que deberían formar una micela que posee una cola con “ $n$ ” grupos metilenos.

Considerando una micela esférica, se puede determinar  $N$  de manera teórica por la siguiente ecuación (*Tanford 1973.*)

$$N = \frac{4\pi R^2}{a_0} \dots (7.10)$$

Donde:

$N$  = número de agregación

$R$  = radio de la micela

$a_0$  = es el área de superficie óptima

Puesto que  $R$  se define como:

$$R = \frac{3v}{a_0} \dots (7.11)$$

Donde  $v$  = volumen de la cadena hidrocarbonada

Entonces:

$$N = \frac{4\pi R^3}{3v} \dots (7.12)$$

Para determinar  $R$ , se considera el límite de la longitud de una cadena hidrocarbonada extendida, es decir el largo crítico de estiramiento ( $l_c$ ). Este es un parámetro semiempírico que representa la distancia de estiramiento a la cual una cadena de hidrocarburo puede ser considerado como un fluido.

De acuerdo con Tandford, para una cadena hidrocarbonada saturada con  $n$  átomos de carbono

$$l_c \approx (0.154 + 0.1265n) \text{ nm} \text{ siendo } R \leq l_c \dots (7.13)$$

$$y \quad v \approx (24.7 + 26.9n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3 \dots (7.14)$$

Los parámetros considerados se muestran en la siguiente figura:

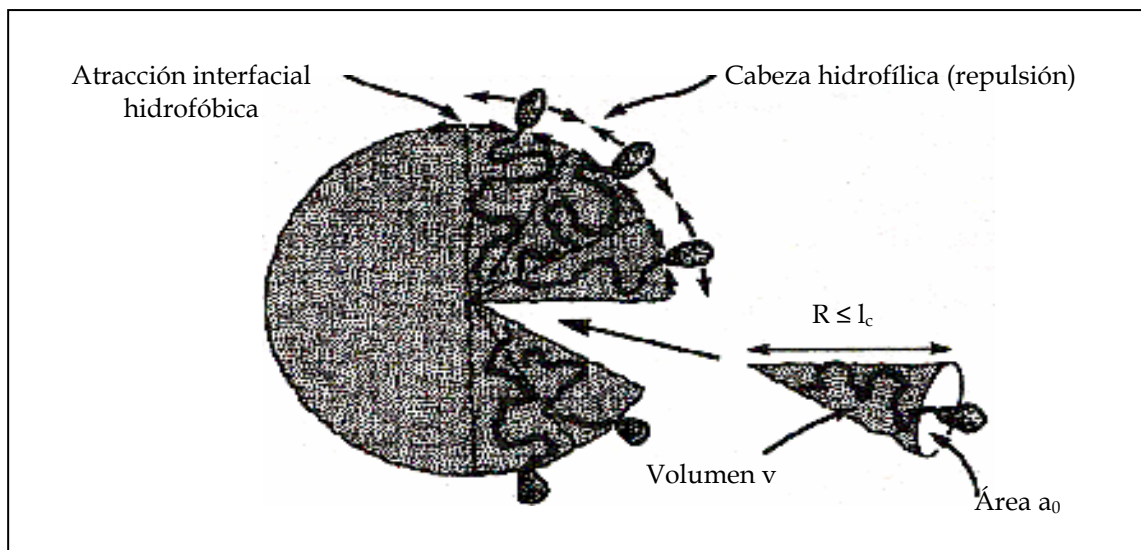


Figura 7.16 Parámetros de los monómeros que conforman a la micela. El interior hidrocarbonado en las micelas se comporta como un fluido.

La ecuación final para determinar N queda así:

$$N = \frac{4\pi l_c^3}{3v} \dots (7.15)$$

El valor de N para C<sub>10</sub>Em será:

$$N = \frac{4\pi [(0.154 + 0.1265 \times 10) 10^{-9}]^3}{3 [(27.4 + 26.9 \times 10) 10^{-30}]} = 40$$

y para el C<sub>8</sub>Em

$$N = \frac{4\pi [(0.154 + 0.1265 \times 8) 10^{-9}]^3}{3 [(27.4 + 26.9 \times 8) 10^{-30}]} = 27$$

Este modelo sólo toma en cuenta a la parte hidrofóbica del tensoactivo sin importar la naturaleza de la cabeza hidrofílica. Es aplicable para este tipo de tensoactivos, con los resultados que se obtuvieron, pues la cabeza hidrofóbica no es determinante en el valor de N.

También se observa que los valores calculados del número de agregación para C<sub>10</sub>Em y C<sub>8</sub>Em, no corresponden a los valores experimentales encontrados (10 y

6 respectivamente), esto se debe a que el modelo de Tandford sugiere un N para una micela esférica cuyos monómeros del tensoactivos en cuestión saturan completamente el área de la esfera, es decir, sin dejar espacios vacíos, mientras que en el modelo que se presenta en este trabajo, el N se calcula alrededor de la CMC y por tanto correspondería al mínimo número de monómeros que conformarán una micela. La cantidad de monómeros que conforman una micela crece al aumentar concentración del tensoactivo por arriba de la CMC.

El modelo de Tandford predice que al aumentar el largo de la cadena hidrocarbonada, aumentará N, puesto que geoméricamente, el radio R de la micela es mayor, es decir su largo crítico  $l_c$ , por ello los monómeros que forman a la micela con un  $l_c$  mayor cubrirán un área mayor y así el área, volumen y N serán más grandes. Esto concuerda con los resultados experimentales al variar Cn puesto que al aumentar de C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub> el número de monómeros que forman a una micela aumenta.

### 7.3 Influencia de la temperatura sobre el C<sub>8</sub>E<sub>4</sub>

Como se explicó en el capítulo 2, los tensoactivos polietoxilados se ven influenciados por la temperatura al formar agregados, es por ello que en el presente trabajo se dedica una sección para observar el comportamiento de los mismos frente a una variación de temperatura (288.15, 298.15 K y 308.15 K).

#### 7.3.1 Potenciogramas a diferentes temperaturas del C<sub>8</sub>E<sub>4</sub>

A continuación se presentan los potenciogramas que corresponden al C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a las tres diferentes temperaturas, todos ellos medidos a una sensibilidad de 100  $\mu$ W.

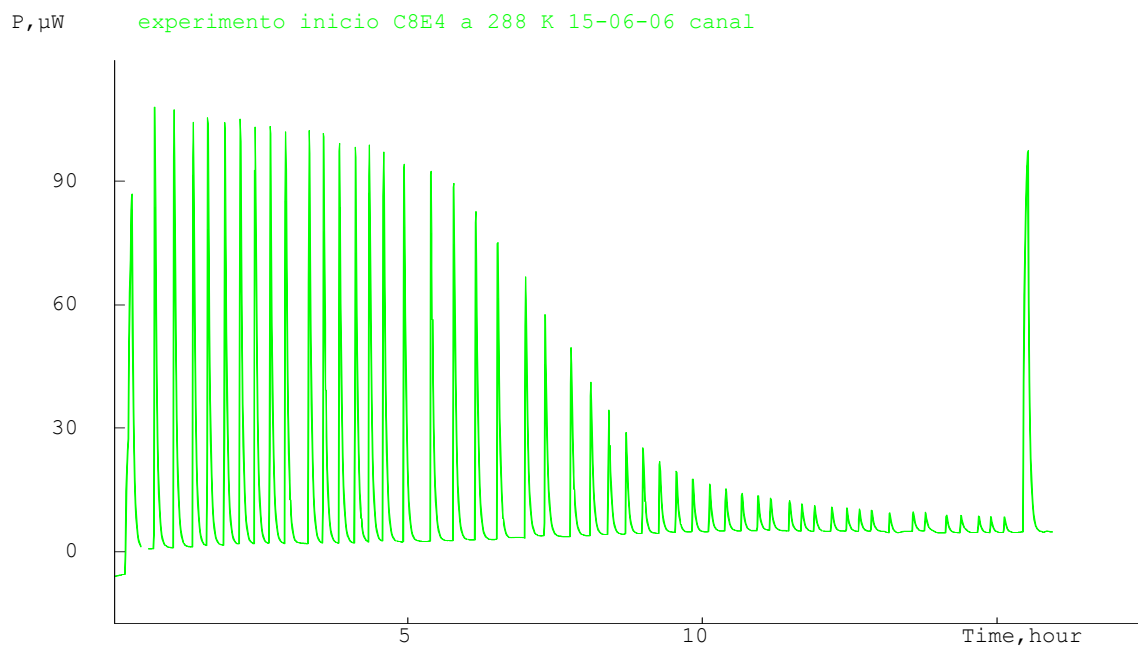


Figura 7.17 Entalpograma que corresponde al  $\text{C}_8\text{E}_4$  a 288.15 K

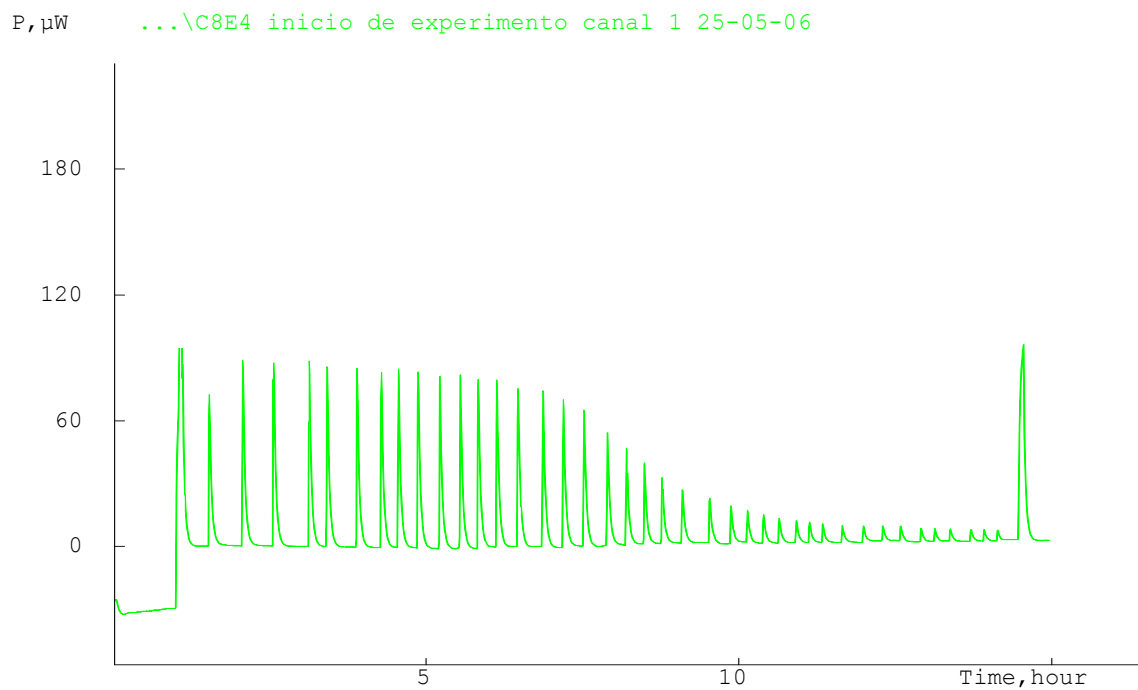


Figura 7.18 Entalpograma que corresponde al  $\text{C}_8\text{E}_4$  a 298.15 K

P,  $\mu\text{W}$  inicio de exp C8E4 a 308 K 23-10-06 cambio j ot

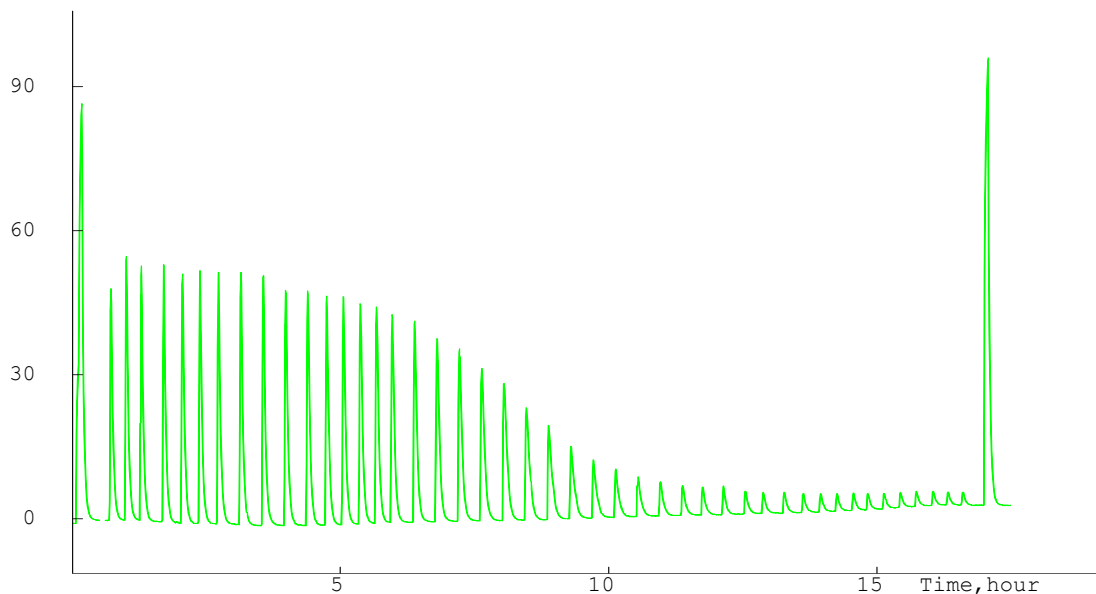


Figura 7.19 Entalpograma que corresponde al  $\text{C}_8\text{E}_4$  a 308.15 K

Los potenciogramas que se presentaron anteriormente, corresponden a procesos exotérmicos.

Al aumentar la temperatura, se observa que la respuesta calorimétrica es menor, esto se reflejará claramente en el valor del  $\Delta H^0_{\text{desmice}}$

### 7.3.2 Entalpogramas a diferentes temperaturas del $\text{C}_8\text{E}_4$

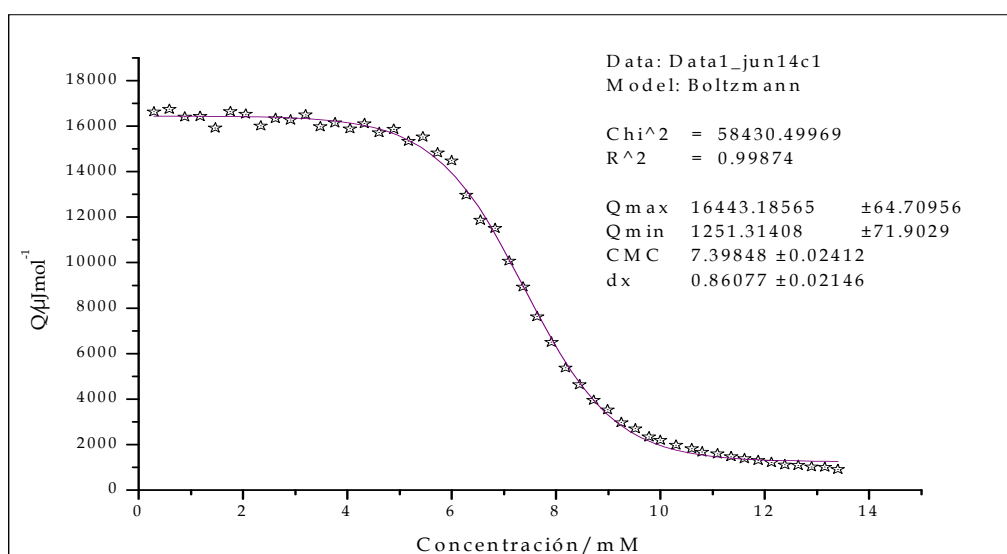
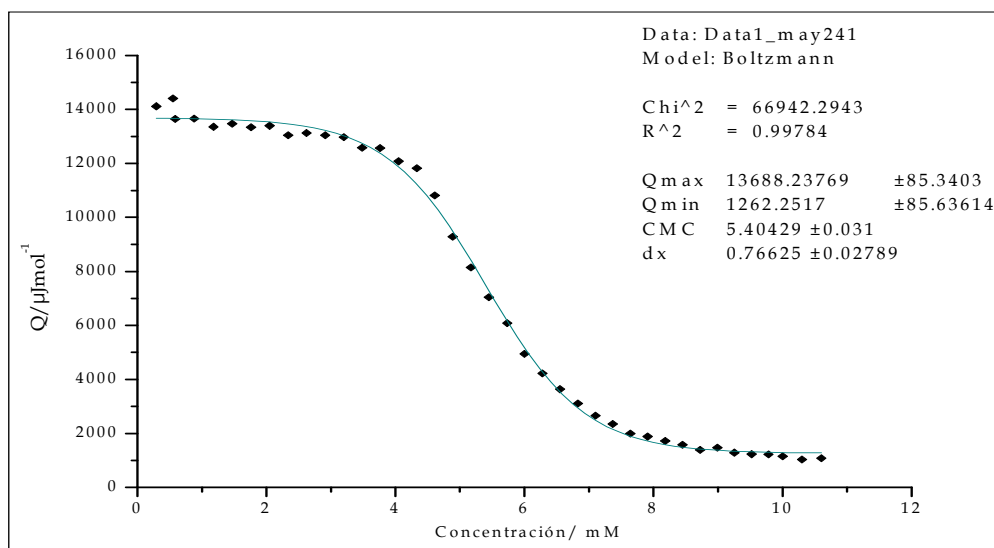


Figura 7.20 Entalpograma del  $\text{C}_8\text{E}_4$  a 288.15 K



igura 7.21 Entalpograma del C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a 298.15 K

F

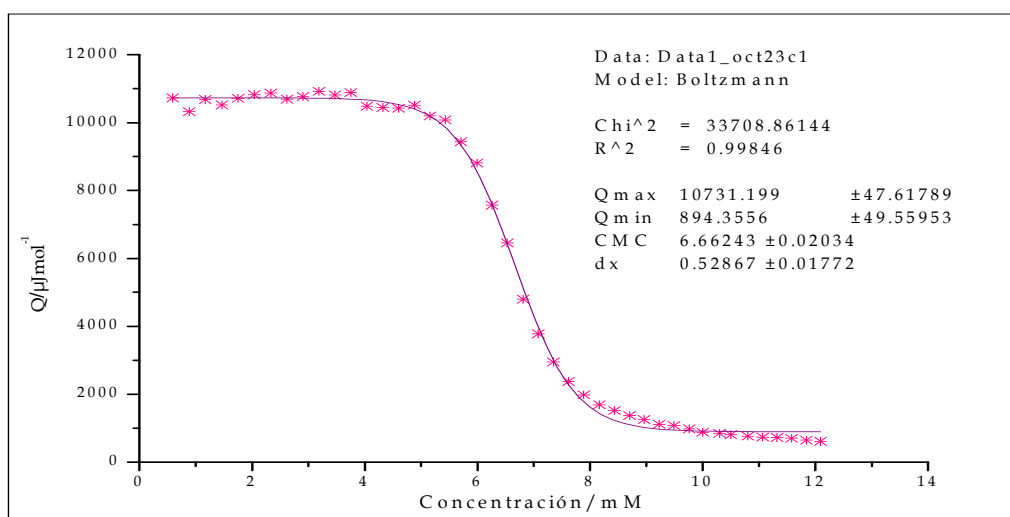


Figura 7.22 Entalpograma del C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a 308.15 K

Al igual que los entalpogramas de la sección anterior, se obtuvo el  $\Delta H^{\circ}_{desmice}$  a partir de la diferencia entre el calor máximo y el mínimo que se obtienen directamente del entalpograma, como se aprecia en las gráficas anteriores.

Si sobreponemos las gráficas anteriores en un mismo plano:

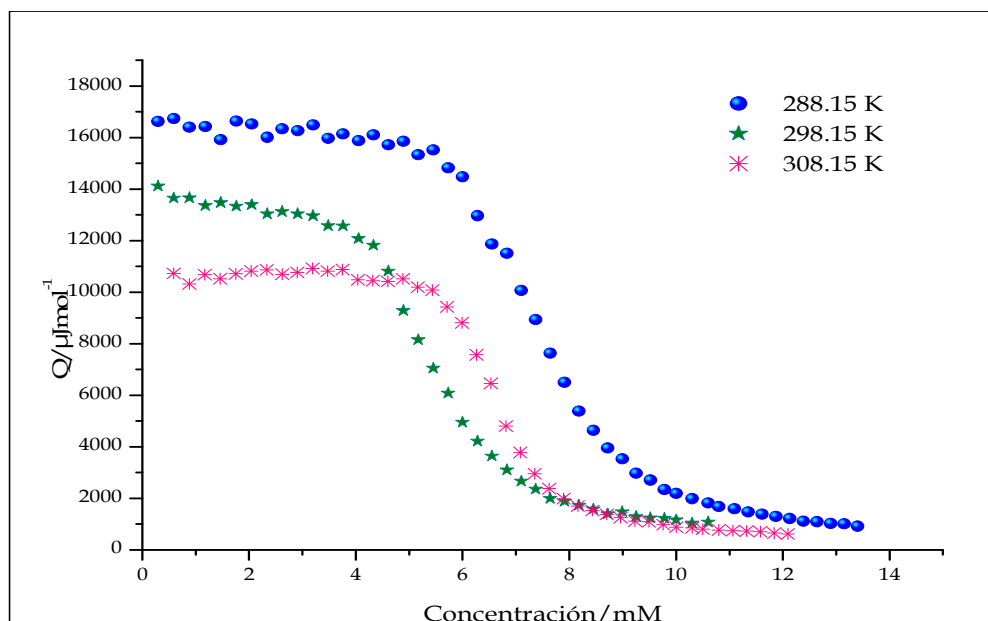


Figura 7.23. Potenciograma para C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a tres diferentes temperaturas

Se observa claramente una diferencia entre las alturas de  $Q_{max}$  de cada medición a las diferentes temperaturas.

Las diferencias encontradas en el valor de la CMC no presentan una tendencia definida, pues  $CMC_{298.15} < CMC_{308.15} < CMC_{288.15}$ .

El cambio es perceptible pero no radical, pues la CMC sigue estando en el orden de 7 mM. Esto quiere decir que la temperatura influye de una manera no drástica en el valor de la CMC.

Según Li-Jen, para explicar este comportamiento hay que considerar dos fenómenos. Inicialmente la CMC disminuye y después aumenta conforme la temperatura del sistema aumenta, como consecuencia directa del cambio de la hidrofobicidad de las moléculas de tensoactivo, debido a la formación de puentes de hidrógeno en el medio a más altas temperaturas. Esto es, el incremento en la temperatura causa una disminución en la hidratación del grupo hidrofílico el cual está a favor de la formación de las micelas. Por lo



tanto, el inicio de la micelización ocurre a concentraciones más bajas al aumentar la temperatura. Mientras las moléculas de tensoactivo se disuelven en el agua, el grupo hidrofóbico distorsiona la estructura del agua. El incremento en la temperatura causa un aumento en el rompimiento de la estructura de las moléculas de agua alrededor de la cadena alquílica, la cual no está a favor de la formación de micelas. Consecuentemente, el inicio de la micelización tiende a ocurrir en concentraciones más altas mientras que la temperatura aumenta. Es por ello que se aprecian estos dos efectos en la CMC conforme se incrementa la temperatura como se muestra en la figura 7.23 (Chen 1998).

En la tabla número 7.8 se observan los valores determinados de entalpía de desmicelización para el  $C_8E_4$  a las diferentes temperaturas. De igual manera que en la sección anterior, se ha hecho una corrección a la entalpía para representar sólo al calor por mol que corresponde al proceso de desmicelización (monómeros libres, desprendidos de una micela anteriormente formada).

Temperatura/K	CMC/mM	$\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}/ \text{kJ}^* \text{mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{desmice-corr}}/ \text{kJ}^* \text{mol}^{-1}$
288.15	6.84 $\pm$ 1.53	-16.80 $\pm$ 0.82	-17.65 $\pm$ 0.83
298.15	6.63 $\pm$ 1.37	-13.44 $\pm$ 0.69	-13.96 $\pm$ 0.63
308.15	7.05 $\pm$ 0.47	-11.06 $\pm$ 0.21	-11.52 $\pm$ 0.19

Tabla 7.8 Valores determinados para la entropía y la CMC de  $C_8E_4$  a diferentes temperaturas

La figura 7.24 presenta los valores de  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$

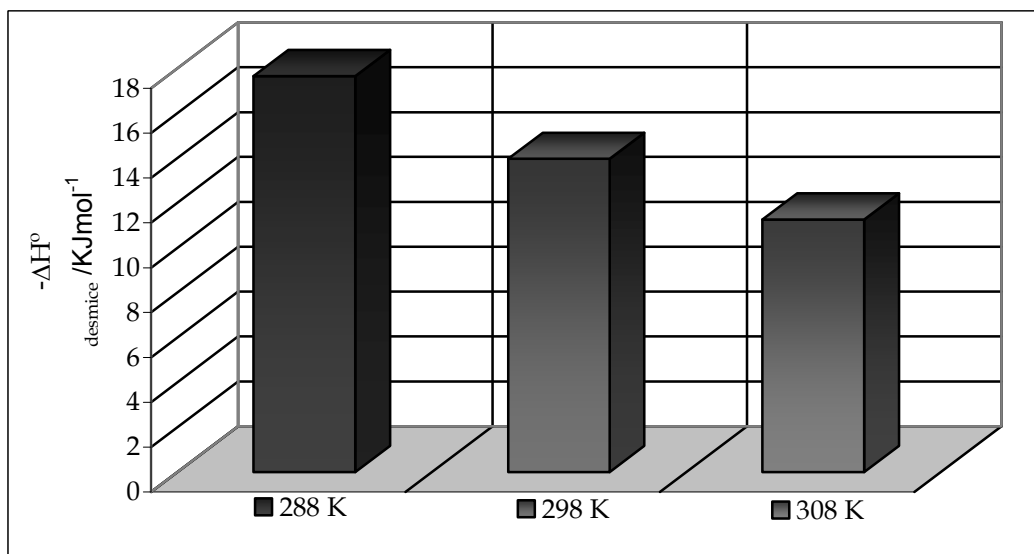


Figura 7.24 Tendencia del calor de reacción del  $\text{C}_8\text{E}_4$  a tres diferentes temperaturas

Como se ve en la gráfica anterior, la influencia de la temperatura está muy marcada sobre el valor del  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ , la tendencia es que el valor del mismo disminuye conforme aumenta la temperatura, esto quiere decir que con el aumento de la temperatura, el proceso de desmicelización es menos exotérmico. Esto se debe probablemente a que con el aumento de la temperatura las moléculas de tensoactivo que se encuentran rodeadas de agua, sufren una deshidratación y desorganizan la estructura del agua, por ello el que la micela se destruya, requiere de menor energía.

Este resultado indica que  $\Delta C_{p_t}$  (definido como  $\Delta C_{p_t} = (\delta H^{\circ}_t / \delta T)_P$ ) para la transferencia de una cadena alquílica desde un medio acuoso hasta un medio hidrocarbonato es negativo, en concordancia con los resultados reportados en la literatura (Tandford 1980).

A continuación se presentan los valores de los parámetros termodinámicos a las diferentes temperaturas:

Temperatura/K	$T\Delta S^{\circ}_{\text{desmice}}$ kJ/mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$ /kJmol <sup>-1</sup>	$\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ /kJmol <sup>-1</sup>
288.15	-39.21	21.56	-17.65
298.15	-36.36	22.39	-13.96
308.15	-34.86	23.13	-11.72

Tabla 7.9 Valores determinados para los parámetros termodinámicos en el proceso de desmicelización del C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a diferentes temperaturas

Cuya tendencia se puede apreciar en la siguiente gráfica.

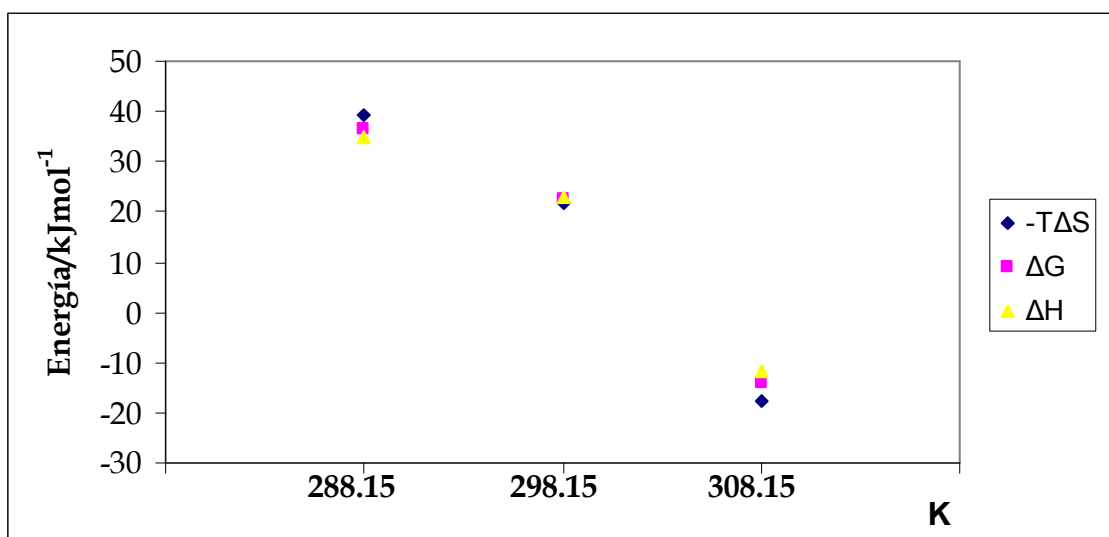


Figura 7.25 Tendencias de los parámetros termodinámicos en el proceso de desmicelización para el C<sub>8</sub>E<sub>4</sub> a diferentes temperaturas

El  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$  es positivo, ya que el proceso de desmicelización no es espontáneo. Los valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$  muestran una tendencia a aumentar conforme aumenta la temperatura, esto quiere decir que al bajar la temperatura, el proceso tiende a volverse espontáneo.

Por otro lado el  $|T\Delta S^{\circ}_{\text{desmice}}|$  es (de los tres parámetros) el mayor numéricamente, lo que muestra que, el proceso de desmicelización aún al cambiar la temperatura está guiado por la entropía y su valor tiende a aumentar conforme disminuye la temperatura, tal vez debido al mismo fenómeno de deshidratación que permite que la desmicelización sea más

favorable, y por la formación de más puentes de hidrógeno. Esta es la misma tendencia que se presentó con el  $\Delta H^{\circ}_{desmicc}$ .

7.3.3 Influencia de la temperatura sobre el número de agregación del  $C_8E_4$

La siguiente tabla muestra los valores determinados de N para el  $C_8E_4$  a las diferentes temperaturas:

Temperatura/K	N promedio	desviación (+)
288.15	6.4	0.3
298.15	6.4	1.0
308.15	6.2	0.5

Tabla 7.10 Valores del número de agregación promedio para  $C_8E_4$  a diferente temperaturas

Los valores para N al cambiar la temperatura son muy parecidos según la tabla 7.10.

y en la siguiente gráfica se muestra la tendencia.

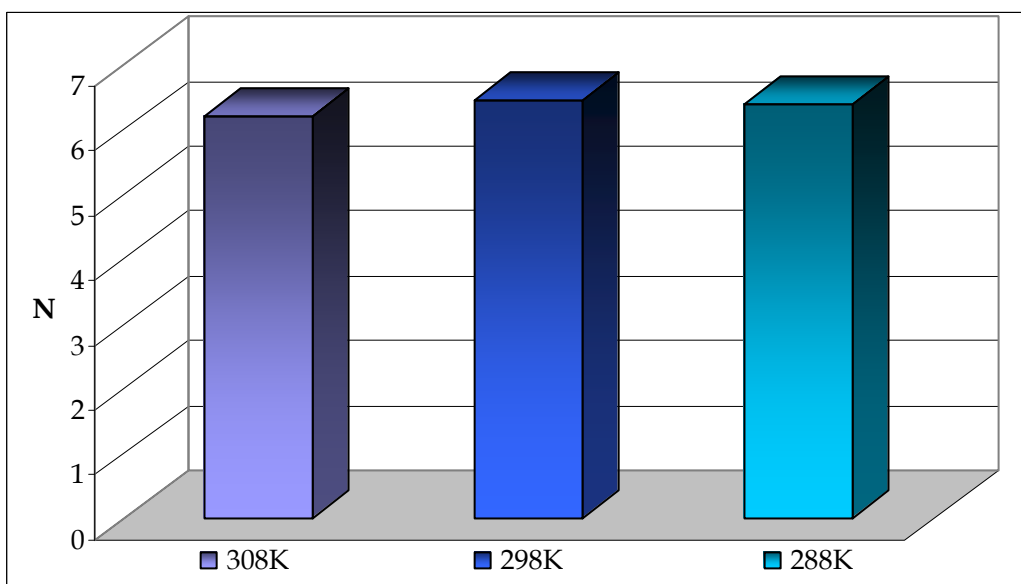


Figura 7.26 Tendencia del número de agregación para el  $C_8E_4$  a diferentes temperaturas

El cambio de temperatura, no afecta drásticamente el número de monómeros que forman una micela ya que según los datos obtenidos, aproximadamente 6 monómeros de  $C_8E_4$  constituyen a una micela, que se considera en este trabajo de forma esférica. Sin embargo según el diagrama de fases que se muestra en el

capítulo 3, la forma de la micela cambia con la temperatura y por tanto el número de agregación, tal efecto no fue notorio ya que el intervalo de medición fue entre los 15 y 35 °C, que es un intervalo pequeño para observar tales cambios, o bien, las mediciones no caen en una región de concentración donde existan cambios en la conformación de la micela que además no se vieron reflejados en los entalpogramas.

*“La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica.”*

*Aristóteles*

## **Capítulo 8**

### **Conclusiones**

#### **8.1 Conclusiones sobre las hipótesis**

- Es posible caracterizar la formación de micelas mediante la técnica de Calorimetría de Titulación Isotérmica, así como determinar los parámetros fisicoquímicos de  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$ ,  $T\Delta S^{\circ}_{\text{desmice}}$  y  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$
- El modelo para la obtención del número de agregación propuesto arroja resultados congruentes.

#### **8.2 Medición a una temperatura constante de 298.15 K**

- El fenómeno de desmicelización es exotérmico, para todas los tensoactivos utilizados
- La respuesta calorimétrica para los tensoactivos tipo C<sub>8</sub>Em es mayor que para los tipo C<sub>10</sub>Em
- La CMC para todos los tipos de tensoactivo es parecida, cuando la estructura del tensoactivo es similar.
- El  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  aumenta conforme aumenta la parte hidrofóbica
- La micela se forma casi exclusivamente por la parte hidrofóbica del tensoactivo
- Las micelas Tipo C<sub>8</sub>Em se forman de aproximadamente 6 monómeros mientras que los tipo C<sub>10</sub>Em es de 10 monómeros.
- El proceso de desmicelización, es un proceso controlado por la entropía
- La desmicelización no es espontánea debido a los valores positivos del  $\Delta G^{\circ}_{\text{desmice}}$ .

### 8.3 Influencia de la temperatura sobre C<sub>8</sub>E<sub>4</sub>

- El  $\Delta H^{\circ}_{\text{desmice}}$  es menos exotérmico conforme aumenta la temperatura.
- Aún con el aumento de la temperatura el proceso de desmicelización se encuentra controlado por el efecto entrópico.
- La CMC no muestra una tendencia en su comportamiento conforme aumenta o disminuye la temperatura.
- El número de agregación no cambia en éste intervalo de temperatura que se mantiene en un valor promedio de 6 monómeros.

# *Bibliografía*

- ✦ Chen Li-Jen, Lin Shi-Yow and Huang Chiung-Chang. *Effect of Hydrophobic Chain Length of Surfactants on Enthalpy- Entropy Compensation of Micellization*. J. Phys. Chem. B **102**, 4350, (1998).
- ✦ Chen Li-Jen, Sheu Yih-Heh and Li Pei-Juian. *Heat Capacity Changes Accompanying Micelle Formation Upon Burial of Hydrophobic Tail of Nonionic Surfactants*. J. Phys. Chem. B, **108**,19096, (2004).
- ✦ Corrin M.L. *The Effect of Salts and Chain Length on the Critical Concentrations of Colloidal Electrolytes*. J. Colloid Sci. **3**, 333, (1948).
- ✦ Costas Miguel. *La Fisicoquímica del Efecto Hidrofóbico*. Boletín de Educación Bioquímica Vol **6** N° 4 página 91 (1987).
- ✦ Dukhin S. S., Kretzschmar G., and Miller R. *Studies in Interface Science Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*. Vol. 1 Ed. Elsevier. New York, (1995).
- ✦ Epaminondas C. Vouvtsas, Flores Maria Victoria, Spiliotis Nicolás.. *Prediction of Critical Michelle Concentrations of Nonionic Surfactants in Aqueous on Nonaqueus Solvents*. Ind. Eng. Chem. Res **40**, 2362 (2001).
- ✦ García Mateos, Velázquez M. *Critical Micelle Concentration Determination in Binary Mixtures of Ionic Surfactants by Deconvolution of Conductivity Concentration Curves*. Langmuir. **6**, 1078, (1990).



- ✦ Isrraelachvilli. *Intermolecular and Surface Forces*. 2th Edition. Academic Press. San Diego, California, USA (1995).
- ✦ Isrrealahcvilli J.N., Mitchell D. J. *J. Chem. Soc. , Trans Faraday*. **2**, 72, 1525 (1976).
- ✦ Jönsson Bo, Lindman Björn. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley and Sons. England (1998).
- ✦ Kratzat Krystyna and Finkelman Heino. *Influence of the Molecular Geometry of Nonionic Surfactants on Surface and Micellar Properties in Aqueous Solutions*. *Langmuir*, **12**, 1765, (1996).
- ✦ Lang. John and Morgan R.D. *Nonionic Surfactant Mixtures in Phase Equilibria in C<sub>10</sub>E<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and Closed-loop Coexistence*. *J. Chem. Phys.* **73** (II), 5849 (1980).
- ✦ Lumry, R. ; Rajender, S. *Biopolymers* **9**, 1125, (1970)
- ✦ Molineux P., Rhodes C., J. *Thermodynamics of Micellization of N-Alkyl Betaines* *Trans Faraday*. **63**, 1043, (1965).
- ✦ Moroi Yoshikiyo. *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*. Plenum Press, New York. (1992).
- ✦ Nazrul Islam and Teiji Kato. *Thermodynamics Study on Surface Adsorption and Micelle Formation of Polyethylene glycol Mono-n-tetradecyl Ethers*. *Langmuir*, **19**, 7201, (2003).

- ✦ Pérez R.M., Prieto G. *A Comparative Study of the Determination of the Critical Micelle Concentration by Conductivity and Dielectric Constant Measurements*. Langmuir. **14**, 4422, (1998).
- ✦ Phillips J. V. Trans. Faraday Soc. **51**, 561, (1955).
- ✦ Pierce Michael, Raman C.S. and Barry Nall. *Isothermal Titration Calorimetry of Protein-protein Interaction*. Methods **19**, 213, (1999).
- ✦ Piñeiro Angel, Concha Sibila Pérez Silvia. *A Novel Method to Determinate Aggregation Number in Micelles from ITC Experiments*. Laboratorio de Termofísica, Facultad de Química UNAM. Por publicar.
- ✦ Rosen J. Milton. *Surfactants and Interfacial Phenomena* 3<sup>th</sup> edition. Wiley Inter Science. A John Wiley and Sons. New York (1989).
- ✦ Salaguer Jean Louis. *Laboratorio de Formulación, Interfases reología y Procesos*. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química. Mérida Venezuela, Versión 2 (2002).
- Shinoda K, Yamaguchi T, Hori R. *The surface tension and the critical micelle concentration in aqueous solution of D-alkyl glucosides and their mixtures*. Bull Chem Soc Japan **34** 237 (1961).
- ✦ Tadashi Kato. *Microstructure of Nonionic Surfactants*. Structure Performance Relationships in Surfactants. Surfactants Science Series Vol. 70 Edited by Esumy and Veno Ed. Marcel Dekker. Tokyo, Japan, (1997).
- ✦ Tandford C. *The Hydrophobic Effect*. Wiley, New York (1973).

- ✦ Yajuan Li, Reeve James, Yilin Wang.. *Microcalorimetric Study on Micellization of Nonionic Surfactants with a Benzene Ring of Adamantane in their Hydrophobic Chains* J. Phys. Chem. B. **109**, 16070, (2005).
- ✦ Zoltán Király and Imre Dekány. *A Thermometric Titration Study on the Micelle Formation of Sodium Decyl Sulfate in Water*. J. Colloid and Interface Sci. **242**, 241, (2001).

## Anexo 1

Medido por: Mayeli

Fecha de inicio del experimento 18/Octubre/2003

Nombre del archivo de datos nano/Mayeli/C<sub>10</sub>E<sub>5</sub>exp1inicio

### METODO

Canal <u>1</u>	Bomba número <u>1</u>	Número de titulaciones <u>25</u>
Vol. por titulación <u>15 µL</u>	Sensibilidad <u>30 µW</u>	Agitadores encendidos <u>si</u>
Vol. de la jeringa utilizada <u>1000 µL</u>	Duración máxima de la titulación	<u>15 minutos</u>
Duración máxima de la línea base después de la titulación <u>45 minutos</u>		

<b>CELDA DE MUESTRA</b>	<b>CELDA DE REFERENCIA</b>
Disolución <u>H<sub>2</sub>O</u>	Disolución <u>H<sub>2</sub>O</u>
Masa o volumen (mínimo 2 g) <u>3.0007 g</u>	Masa o volumen (mínimo 2 g) <u>2.9981 g</u>
Concentración -----	Concentración -----
Fecha de preparación de la disolución <u>17/Octubre/2005</u>	Fecha de preparación de la disolución <u>17/Octubre/2005</u>
<b>JERINGA DE MUESTRA</b>	<b>JERINGA DE REFERENCIA</b>
Disolución <u>C<sub>10</sub>E<sub>5</sub></u>	Disolución <u>H<sub>2</sub>O</u>
Concentración <u>34.76 M</u>	Concentración -----
Fecha de preparación de la disolución <u>17/Octubre/2005</u>	Fecha de preparación de la disolución <u>17/Octubre/2005</u>

### **OBSERVACIONES**

Hoja de recopilación de datos para una titulación